

**Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine
Chemie**

Gegründet von **GERHARD KRÜSS**, fortgesetzt von **RICHARD LORENZ**

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMAN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, E. WEDEKIND-Hann.-Münden, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. — .60, Ausland Rm. — .80

Ausgegeben am 23. Dezember 1932

In h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigefügt	
<i>Seite</i>	
WALTHER GERLACH und KONRAD RUTHARDT-München: Spektralanalytische Untersuchungen. XI. Mitteilung. Neue Beiträge zur Methode der quantitativen und qualitativen Spektralanalyse. Mit 4 Figuren im Text. (18. September 1932.)	337
ELSE RIEDL-München: Spektralanalytische Untersuchungen. XII. Mitteilung. Über den Nachweis von Antimon, Arsen und Tellur. Mit 3 Figuren im Text. (18. September 1932.)	356
R. RUER-Aachen: Die Umwandlung der β -Mischkristalle des Messings. Mit 2 Figuren im Text. (23. Oktober 1932.)	364
KURT LESCHEWSKI und HEINZ MÖLLER-Berlin: Die Bedeutung des Alkalis im blauen Ultramarin. (16. Oktober 1932.)	369
KURT LESCHEWSKI und HEINZ MÖLLER-Berlin: Oxydation und Reduktion von Ultramarin. Mit 4 Figuren im Text. (16. Oktober 1932.)	377
RICHARD BERG und WERNER KEIL-Königsberg, Pr.: Germanium und Gallium aus Germanit. 2. Mitteilung. (30. Oktober 1932.)	383
W. KRINGS und E. KEHREN-Aachen: Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Schlacken im Schmelzflusse. III. Das Gleichgewicht $2 \text{ MnO} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2 \text{ Mn}$. Mit 2 Figuren im Text. (18. Oktober 1932.)	385
I. WEYER-Kiel: Über den Verlauf der Reaktion im festen Zustande zwischen Kalk und Kieselsäure. Mit einer Figur im Text. (10. Oktober 1932.)	409

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- A. ROSENHEIM und L. GERB: Über die optische Isomerie der komplexen Salze des zweiwertigen Platins und Palladiums. (30. November 1932.)
- R. SCHWARZ: Notiz über das Wesen der kolorimetrischen Titanbestimmung. (2. Dezember 1932.)
- A. A. BOTSCHWAR: Zur Bestimmung der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit des Austenits in Perlit. (4. Dezember 1932.)
- R. SCHENCK und F. HAMMERSCHMIDT: Gleichgewichtsstudien an dem System Calcium-Schwefel-Sauerstoff. II. (6. Dezember 1932.)
- R. SCHENCK und F. HAMMERSCHMIDT: Gleichgewichtsstudien an den Systemen Sr-S-O und Ba-S-O. (6. Dezember 1932.)
- W. KANGRO und R. JAHN: Über die Einwirkung von Chlor auf Metalloxyde. (10. Dezember 1932.)
- W. JANDER und H. SENF: Das Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{Fe}$ im Schmelzfluß. (12. Dezember 1932.)
- R. SCHWARZ und J. HALBERSTADT: Über die Elektrolyse des Glases bei hohen Temperaturen. (13. Dezember 1932.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 209, Heft 4

Dezember 1932

Spektralanalytische Untersuchungen

XI. Mitteilung

Neue Beiträge zur Methode der quantitativen und qualitativen Spektralanalyse¹⁾

Von WALTHER GERLACH und KONRAD RUTHARDT

Mit 4 Figuren im Text

I. Neue Lichtquellen

Die früheren Untersuchungen über die quantitative Analyse von Metallen und Salzlösungen nach der Methode der homologen Linienpaare verlangten eine möglichst unspezifische Lichtquelle. Ein Gemisch von Bogen- und Funkenspektren, durch kondensierte Entladung über eine Selbstinduktion, eventuell auch einen Wasserwiderstand hergestellt und optisch durch das Intensitätsverhältnis eines bestimmten Paares aus einer Bogen- und Funkenlinie eines Elektrodenmaterials (Pb oder Sn) reproduzierbar festgelegt, erwies sich als brauchbar. Bei qualitativen Analysen, insonderheit für die Feststellung geringster Spuren eines Zusatzes Z in einer Grundsubstanz (also bei der Reinheitsprüfung) kommt es darauf an, daß die Grundlinien von Z möglichst stark angeregt werden, und daß die fast nie völlig zu vermeidenden Banden so schwach als möglich auftreten. Es ist also im Gegensatz zu den Bedürfnissen der quantitativen Analyse eine möglichst einfache, für die Grundlinien des Bogenspektrums spezifische Anregungsmethode zu wählen.

a) Der Abreißbogen für feste Metalle (W. G.)

Für die Untersuchung fester Metalle erwies sich der sogenannte Abreißbogen als eine besonders günstige und überaus einfach zu handhabende Lichtquelle. Er ist auch für die quantitative Analyse durchweg brauchbar; ja es zeigte sich sogar, daß infolge sorgfältiger Auswahl der früher gegebenen homologen Linienpaare die größte Zahl dieser für die Funkenentladung bestimmten Paare so weit-

¹⁾ Diese zusammenfassende Abhandlung enthält Versuche, welche teils gemeinsam, teils von uns einzeln ausgeführt wurden. Die Buchstaben hinter jeder Abschnittsüberschrift geben an, wer die Versuche ausgeführt hat.

gehend von den Entladungsbedingungen unabhängig ist, daß sie bis auf einige kleine Korrektionen auch als Analysenpaare im Abreißbogen dienen können (vgl. Abschnitt III).

Der Abreißbogen besteht in dem Lichtbogen, welcher sich bei der Trennung der beiden sich unter Stromschluß berührenden Untersuchungselektroden bildet. Berührung und Trennung wird durch einen Mechanismus periodisch erzeugt, etwa 5—10 mal pro Sekunde. Die unterbrochene Spannung beträgt 40—80 Volt, der Kurzschlußstrom 2—5 Amp., je nach Dicke und Schmelzpunkt der Elektroden.

Der Abreißbogen liefert eine lichtstarke Entladung (Belichtungszeit etwa 1 Minute). Sein Hauptvorteil besteht (von der einfachen Technik der Anwendung abgesehen) darin, daß er ein fast völlig bandenfreies Spektrum liefert und daß Oxydationsbehinderungen, welche eine oft lästige Unregelmäßigkeit der Funkenentladung hervorrufen, bei vielen Metallen ganz oder teilweise verschwinden. Auch tritt trotz der sehr hohen lokalen Erhitzung beim Abreißen der Elektroden während der Trennungszeit eine genügend große Abkühlung ein, so daß ein Abschmelzen der Elektrodenenden unterbleibt. Das Spektrum, in welchem sich auch schwächste Linien infolge des verschwindenden Untergrundes klar abheben, ist ein ausgesprochenes Bogenspektrum unter besonderer Bevorzugung der niedrigsten Anregungsstufen. Hierauf beruht die besondere Bedeutung des Abreißbogens für die qualitative Analyse.

Fig. 1 gibt als Beispiel das Spektrum von Silber, mit dem Zeiss-Spektrographen aufgenommen. Die obere Aufnahme ist Trans-



Fig. 1. Vergleich der Spektren von Silber mit Transformatorentladung (oben) und Abreißbogen (unten)

formatorfunken mit günstigst gewählter Kapazität und Selbstinduktion; die untere Aufnahme das Spektrum des Abreißbogens

mit solcher Belichtungszeit, daß die Bogenlinien in beiden Aufnahmen etwa die gleiche Intensität haben. Man erkennt, daß das Spektrum des Abreißbogens ganz wesentlich klarer ist als das des kondensierten Funkens. Vor allem fehlen die Banden weitgehend; aber auch das Fehlen vieler Funkenlinien ist insofern von Bedeutung, als dadurch das Spektrum der Grundsubstanz linienärmer wird und somit die Linien der Verunreinigungen besser zur Geltung kommen. Einen noch größeren Unterschied zeigen die Spektren von Kupfer, Aluminium, Zink.

b) Der Flammenbogen und der Abreißbogen für Lösungen (W. G. und K. R.)

Auch für die Untersuchung von Lösungen hat sich der Abreißbogen besonders gut bewährt. Der eine von uns (G.) hatte schon vorher den Kondensationsfunken für viele Untersuchungen (besonders von Harn auf Schwermetalle) durch den „Flammenbogen“ ersetzt, weil in ihm die Grundlinien des Bogenspektrums („letzte Linien“) besonders stark angeregt werden, während das Spektrum der Gegenelektrode viel schwächer auftritt als bei dem kondensierten Funken; außerdem beeinflussen große Unterschiede in der Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösungen die Flammenbogenentladung viel weniger als die des kondensierten Funkens.¹⁾ Zur Erzeugung des hochgespannten „Flammenbogens“ verbindet man die Lösungs- und Gegenelektrode direkt mit der Sekundärspule eines Induktoriums oder eines Transformators. Am meisten bewährt hat sich das mit rotierendem Gasunterbrecher betriebene Induktorium von KLINGELFUSS (Basel); der Entladungsstrom (gemessen mit Gleichstromamperemeter) wurde auf 10—20 Millamp. eingestellt, die Lösungselektrode muß Kathode sein. Als Gegenelektrode wurden je nach den festzustellenden Elementen in der Lösung Kupfer-, Platin- oder Aluminiumdrähte von 1—2 mm Dicke verwendet, die bis auf das vordere Ende in einem eng anschließenden, glasierten Porzellanröhrlchen steckten.

Mit dem Flammenbogen waren sicher bei laufenden Untersuchungen nachweisbar: Hg (2537 Å) bei einer Konzentration von 10^{-5} Gew.-%, Mangan (4030 Å) bei $5 \cdot 10^{-5}$ Gew.-%, Gold (2676 Å)

¹⁾ Nur wenn es aus irgendwelchen Gründen vorteilhafter ist, Funkenlinien zur Analyse zu verwenden [z. B. Strontium und Barium, vgl. K. RUTHARDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 15], dürfte der kondensierte Funken seine Bedeutung behalten.

bei $< 10^{-5}$ Gew.-%; hierbei wurde je 1 cm^3 Lösung verdampft, so daß die verdampften Metallmengen von der Größenordnung $0,1 \gamma$ oder weniger waren.

Beim Abreißbogen zur Untersuchung von Lösungen verwenden wir die gleiche Flüssigkeitselektrode wie beim Flammenbogen oder kondensierten Funken. Als Betriebsspannung nehmen wir 220 Volt Gleichstrom und etwas Vorschaltwiderstand, so daß der Kurzschlußstrom 1—3 Amp. ist; die Lösungselektrode ist jetzt Anode. Die Spektren zeigen eine sehr geringe Bandenintensität, ein Teil der sowohl beim kondensierten Funken als auch beim Flammenbogen nicht vermeidbaren intensiven Banden ist völlig unterdrückt, ein anderer Teil viel einfacher und damit klarer. Außerdem ist (wenigstens soweit wir es untersucht haben) die Analysenempfindlichkeit wesentlich höher.

Die folgenden Aufnahmen der Fig. 2 zeigen als Beispiel drei Aufnahmeserien¹⁾ von gleicher Belichtungszeit von Natriumlösungen ($\sim 7\%$) mit Silberzusatz von $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ Gew.-% Ag (bezogen auf die Lösung),

- A. mit günstigst eingestelltem kondensierten Funken,
- B. mit dem Flammenbogen,
- C. mit dem Abreißbogen.

Als Gegenelektrode diente ein silberfreier Kupferdraht.

Während im kondensierten Funken bei $5 \cdot 10^{-5}$ % Ag die Silberlinien 3280,7 und 3383,9 Å völlig fehlen, und im Flammenbogen wegen der Banden ihr Nachweis schon unsicher ist, haben sie im Abreißbogen noch so beträchtliche Intensität, daß die untere Nachweisgrenze wesentlich tiefer liegt.²⁾ Auch die geringe Intensität der Banden bei 3380 in dem Abreißbogen ist in der Reproduktion deutlich zu sehen. Wie weit diese besonders große Nachweisempfindlichkeit von Ag (und auch von Hg) durch die nachgewiesene elektrolytische Abscheidung auf der Kathode durch den Kurzschlußstrom bewirkt ist, wird noch untersucht; daß sie sicher eine Rolle spielt, hat Frl. cand. phys. RIEDL nachgewiesen (vgl. folgende Mitteilung).

Auf einen Vorteil des Flammenbogens muß aber hingewiesen werden: das Spektrum der Gegenelektrode (hier Cu) ist bei ihm

¹⁾ Spektralapparat: großer Steinheil-Quarzspektrograph; Abstand Spalt-Elektrode etwa 8 cm, keine Abbildungslinse.

²⁾ In der Reproduktion ist in Serie A (kondensierter Fu.) bei $5 \cdot 10^{-4}$ die stärkere Linie 3280 gerade noch erkennbar, in Serie B (Fl.-Bo) bei $5 \cdot 10^{-4}$ noch beide Ag-Linien; in Serie C (Abr.-Bo) dagegen sind bei $5 \cdot 10^{-5}$ % Ag noch beide Ag-Linien (bezeichnet 1, 3) ganz stark.

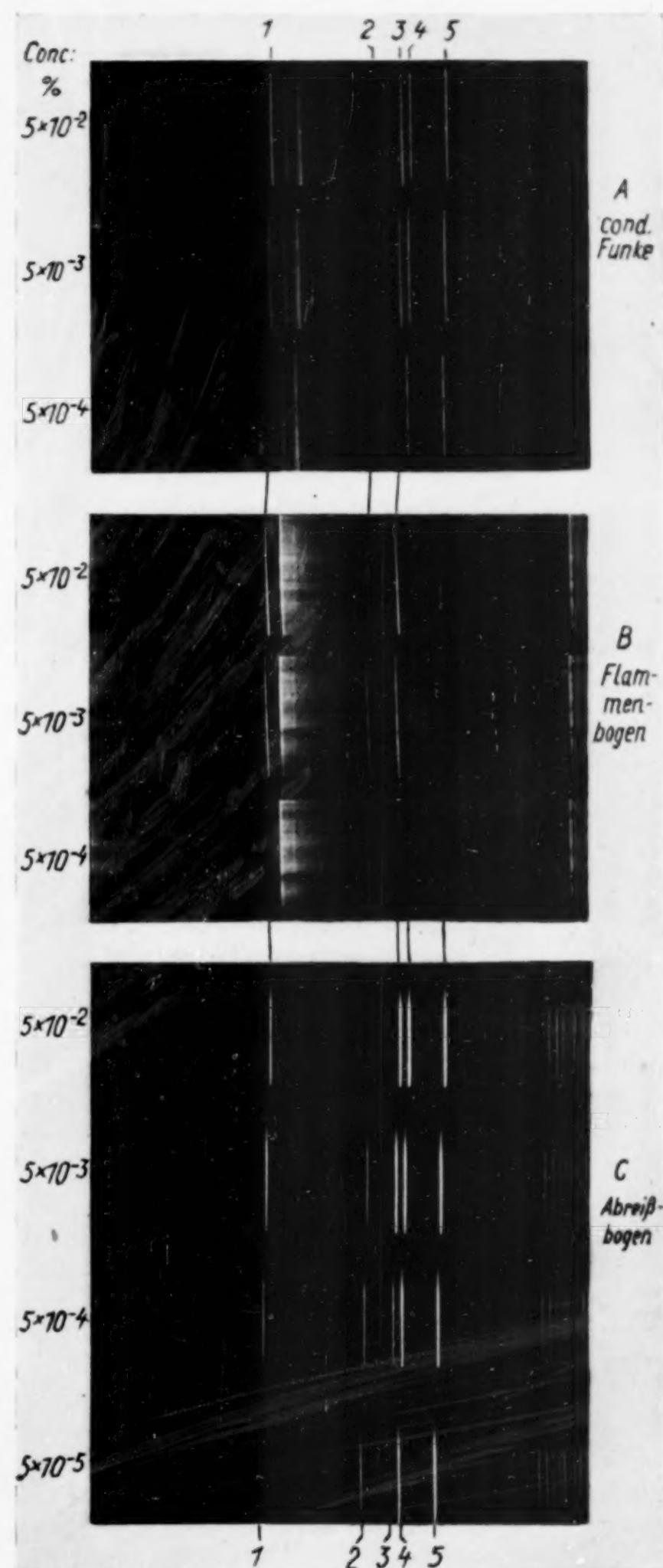


Fig. 2. Vergleich der absoluten Analysenempfindlichkeit verschiedener Lösungslichtquellen. Bezeichnung der Linien: 1,3 Ag-Dublett 3383, 3280 Å (Lösung); 4,5 Cu-Dublett 3274, 3247 Å (Gegenelektrode); 2 Na 3303 (Lösung)

Schwingungskreis zu ersetzen. Abgesehen von dem teureren Betrieb haben sich auch andere Nachteile gezeigt; so ist es schwierig, genügend hohe Spannungen zu erhalten; auch ist die Schaltung empfindlich auf wenig geänderte Abstimmung. Die Spektren zeigten viel intensivere Banden als mit der Knallfunkenerregung.

II. Verwendung des Abreißbogens für die quantitative Analyse (K. R.)

Für die quantitative Analyse nach der Methode der homologen Linienpaare ist der Abreißbogen von besonderem Wert, weil das Ausprobieren der richtigen Entladungsbedingungen wegfällt.¹⁾ Es wurde eine große Zahl der früher gegebenen homologen Paare unter Verwendung der früher benutzten Legierungen geprüft; fast in allen Fällen stimmen die Paare vollständig. Dabei ist der Vergleich häufig einfacher, weil der Untergrund des Spektrums infolge des Zurücktretens der Banden klarer ist. Bei einzelnen Paaren treten geringe Differenzen gegen die früheren Angaben auf, jedoch in einem Betrag, der kaum die Genauigkeit des Intensitätsvergleiches und die Sicherheit der Analyse unserer Legierungen überschreitet. Nur ein Paar zeigte einen etwas größeren Unterschied: Sn 2282 und Cd 2288 (in Sn + $x\%$ Cd) sind im kondensierten Funken bei $0,01\%$ Cd intensitätsgleich, im Abreißbogen dagegen bei etwa $0,02\%$ Cd. Die Zinnbogenlinie wird also im Abreißbogen relativ stärker angeregt (oder die Cd-Grundlinie stärker absorbiert).

III. Qualitative Analysen

a) Allgemeine Regeln

In den letzten Jahren sind uns mehr und mehr Fälle zur Untersuchung gegeben worden, in welchen qualitative Analysen auf Spuren von Verunreinigungen verlangt wurden. Über eine Anzahl spezieller Fälle, in denen die Überlegenheit der spektralanalytischen Methode über die chemischen und mikrochemischen Methoden quantitativ belegt werden konnte, wird in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ berichtet werden. An dieser Stelle sollen nur die prinzipiellen Fragen unserer Methode erörtert werden. Schon im ersten Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß die Lichtanregung für qualitative Analysenzwecke nach anderen Gesichtspunkten zu wählen ist als für die früher

¹⁾ Auch die große Intensitätssteigerung schwächer Bogenlinien im Abreißbogen ist natürlich für die quantitative Analyse von Wert; wo man früher nur noch geringste Intensitäten hatte, vergleicht man jetzt leicht erkennbare Linien.

ausprobierten Methoden der quantitativen Analyse. Denn für die Erfassung von Spuren kommt es darauf an, daß die „letzten Linien“, — das sind fast ausnahmslos die Grundlinien der Hauptserie des Bogenspektrums¹⁾ — möglichst intensiv angeregt werden.

Aber genügende Intensität der „letzten Linien“ ist nur notwendige, nicht hinreichende Bedingung; es muß auch die Sicherheit dazukommen, daß die betreffende Linie zu dem Element gehört, daß sie nicht etwa von der Grundsubstanz herrührt.

Bei der Reinheitsprüfung hat man daher ebensowohl auf Koinzidenzen von Verunreinigungslinien mit unter Umständen sehr schwachen Linien der Grundsubstanz zu achten, wie auch auf Koinzidenzen letzter Linien mehrerer Verunreinigungselemente. Man muß daher oft außer einer möglichst genauen Messung der Linie sorgfältige Intensitätsvergleiche anstellen, um durch Indizien die Frage der Anwesenheit einer Verunreinigung zu entscheiden.

Ein weiteres Schmerzenskind sind die Banden und die Luftlinien. Ist die Verwendung des Abreißbogens möglich, so werden erstere geschwächt, letztere völlig unterdrückt. Ist man aber auf den kondensierten Funken angewiesen, so muß man versuchen, durch Variation von Selbstinduktion und Kapazität die Entscheidung zu treffen.

Der Vergrößerung der Selbstinduktion, was z. B. die Luftlinien schwächt, ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß schließlich die Erhitzung der Elektroden zunimmt (welche bei hoher Kapazität allein nicht eintritt), wodurch dann intensivere, zum Teil neue Banden auftreten. In vielen Fällen hat sich bewährt, außer der Selbstinduktion noch einen Wasserwiderstand in den Entladungskreis einzuschalten.²⁾ Man kann damit erreichen, daß bei gleicher Intensität der Linien mittlerer Stärke (wozu jetzt länger zu belichten ist) die schwachen Linien der Grundsubstanz verschwinden, nicht aber die schwachen Linien von geringen Mengen von Verunreinigungen; diese werden oft sogar relativ stärker. Man muß nur die Entladungsbedingungen ausprobieren, denn auch der OHM'sche Widerstand im Funkenkreis befördert die Erhitzung der Elektroden.

Neben dieser Art von Variation der Entladungsbedingungen besteht die zweite: die Intensität des Funkens so zu verstärken, daß gerade eine starke Erhitzung (bis zum Glühen bzw. Abschmelzen)

¹⁾ W. GERLACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 389.

²⁾ Wir nehmen z. B. ein mittleres Akkumulatorglas mit verdünnter NaCl-Lösung und zwei Elektroden aus Nickel mit veränderlicher Eintauchtiefe.

der Elektroden auftritt. Wir nannten dieses früher die „Erhitzungsmethode“. Bei ihr werden zwar die Banden sehr verstärkt, aber auch infolge der bogenähnlicheren Entladung die Intensität der Grundlinien von geringen Zusätzen.¹⁾

Welche von beiden Methoden besser zum Ziele führt, hängt ebensowohl von der Grundsubstanz als von der zu suchenden Verunreinigung ab. Sollen z. B. hochschmelzende Verunreinigungen in hochschmelzender Grundsubstanz gesucht werden, so hat die Erhitzungsmethode keinen Zweck, wohl aber die erstgenannte Variation von Kapazität, Selbstinduktion und Widerstand zur Verstärkung der Grundlinien und Erkennung von Luftlinien. Dies ist besonders geprüft für Ir, Pd und Rh in Platin. Dagegen werden die Cu-Linien von Cu in Pt durch die Erhitzungsanalyse wesentlich verstärkt, ebenso verhält sich Pb in Au. Doch ist der Grund, warum die Grundlinien des Cu bzw. Pb verstärkt werden, nicht derselbe. Macht man nach einer Aufnahme mit erhitzten Elektroden aus Au + 0,001 bis 0,0001% Pb von der gleichen Stelle eine Aufnahme ohne Erhitzung, so ist die Intensität der Pb-Linien viel geringer, als sie von der Erhitzungsmethode war; es ist bei der Erhitzung, wobei die Kuppen der Elektroden schmelzen, Pb entwichen, die Elektrode also reiner geworden. Die Erhöhung der Intensität einer Linie bei der Erhitzung der Elektrode und die folgende Herabsetzung ihrer Intensität in diesem und in ähnlichen Fällen ist ein sicheres Kriterium dafür, daß die betreffende Spektrallinie der Verunreinigung angehört. Verfährt man in gleicher Weise bei Cu in Pt, so zeigt meistens die erste Aufnahme, die der Erhitzungsaufnahme folgt, ebenfalls noch eine größere Intensität der Cu-Linien, als die Aufnahme vor der Erhitzung; eine deutliche Verarmung von Cu in Pt ist nicht beobachtet worden.

In den folgenden Abschnitten geben wir eine Reihe von Beispielen, um zu zeigen, wie man in schwierigen Fällen zum Ziele kommen kann.

b) Die Prüfung von Platin und Kupfer (K. R.)

Geringe Kupfergehalte beeinflussen bekanntlich Widerstandskoeffizienten und Thermokraft des Platins sehr erheblich. Die Prüfung von Platin auf Kupfer ist nun mit der spektralanalytischen Methode sehr sicher durchführbar, obwohl die empfindlichste Kupfer-

¹⁾ Vgl. die Spektrogramme in W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig, Verlag Leop. Voss, 1930, S. 55, Fig. 19.

Linie 3247,5 mit einer schwachen Platinlinie gleicher Wellenlänge koinzidiert. Wir waren lange Zeit zweifelhaft, ob diese Linie, die in den KAYSER'schen Tabellen als schwache Platinlinie angegeben ist, überhaupt dem Platin zukommt, oder aber von Spuren des nie fehlenden Kupfers herrührt. Wir sind jetzt sicher, daß die Zuordnung zu Platin richtig ist. Alle Platinsorten, die wir untersuchten, zeigten auch mindestens eine Andeutung der zweiten Kupferlinie 3274. Wenn diese Linie sehr schwach ist, dann ist die Linie 3247,5 wesentlich stärker als dem Intensitätsverhältnis des Kupferdubletts zukommt (die Intensitäten Cu 3247,5 zu Cu 3274 sollen sich etwa wie 2:1 verhalten). Eine Platinsorte, welche von der Firma Heraeus, Hanau a. M., hergestellt worden war, lieferte normalerweise nur eine Linie 3247,5. Jedoch trat bei starker Erhitzung der Elektroden während der kondensierten Entladung und besonders bei Verwendung des Abreißbogens, stets 3274 auf. Dabei wurde 3247,5 erheblich verstärkt. Auch wenn die Erhitzung nicht stark genug war, um 3274 erscheinen zu lassen, so wurde 3247,5 schon merklich verstärkt. Diese Verstärkung läßt sich leichter feststellen als die schwache Linie 3274, nämlich durch Vergleich mit der benachbarten Platinlinie 3250,4.¹⁾

c) Der Nachweis von Spuren von Palladium (K. R.)

Palladium ist eines der besonders leicht und empfindlich nachzuweisenden Elemente durch λ 3404,6. Beim kondensierten Funken, besonders aber beim Flammenbogen und Abreißbogen, liegt sie in einem ziemlich bandenfreien Gebiet. Sie kann in allen Elementen zum eindeutigen Nachweis von Pd benutzt werden, außer in Fe (wegen 3404,4), Zr (wegen 3404,8), Co (wegen 3405,1). Bei Cadmium und Wismut als Grundsubstanz ist genügende Dispersion erforderlich (wegen Cd 3403,7, Bi 3405,2). Pd in Co ist, obwohl der Linienabstand 0,5 Å beträgt, nicht nachweisbar, weil Co 3405,1 die stärkste Kobaltlinie ist, die entweder durch ihre Breite oder besonders durch Überstrahlung Pd 3404,6 überdeckt. Cu hat eine schwache — besonders im kondensierten Funken eine sehr schwache — Linie bei 3404,7, sie ist schon bei sehr kleinen Pd-Mengen (quantitativ nicht bestimmt!) durch Pd 3404,6 anomal verstärkt, was durch Vergleich

¹⁾ Auch hier zeigt sich der Vorteil des Abreißbogens: bei dicken Probestücken ist die Erhitzungsanalyse nicht durchführbar; der Abreißbogen liefert stets Cu.

mit benachbarten Kupferlinien in Pd-freiem Kupfer leicht zu erkennen ist.

Wenn entschieden werden soll, ob in einer Substanz Pd oder Co als Verunreinigung anwesend ist, ob also eine Fremdlinie der ungefährnen Wellenlänge 3405 als Pd 3404,6 oder Co 3405,1 anzusprechen ist, und ein Apparat genügend großer Dispersion nicht zur Verfügung steht oder zu lichtschwach ist, so gelingt dies sicher auf folgendem Wege: Wenn Co 3405,1 erscheint, so muß auch Co 4121 auftreten, ferner Co 3453,5 (welche jedoch immer in Banden liegt und deshalb nicht so sicher erkannt werden kann); fehlt aber Co 4121, so kann die gefundene Fremdlinie nur Pd 3404,6 sein. Ist gleichzeitig Fe oder Zr als Verunreinigung vorhanden, so erkennt man Pd doch sicher an der Verstärkung der oben angegebenen an sich schwachen Fe- bzw. Zr-Linien durch Vergleich mit anderen Linien dieser Elemente.

Bei der Zuhilfenahme von Co 4121,3 zu dieser Unterscheidung ist nur auf die Luftlinie 4121,5 Rücksicht zu nehmen, welche aber im Abreißbogen nicht auftritt, und auf die mittelstarken Bi-Linien 4121,5—4121,8. Diese sind auch ohne Komparatormessung bei genügender Dispersion noch als Doppellinien oder als eine verbreiterte Linie zu erkennen; im letzteren Falle macht sich Co 4121,3 als unsymmetrische Verstärkung bemerkbar.

d) Der Nachweis von Kobalt

Bemerkt sei, daß hieraus auch folgt, daß Kobalt durch 4121,3 in allen Elementen nachweisbar ist¹⁾, außer in Bi, weil dann die Überstrahlung durch Bi 4121,5 zu groß ist, und außer in Rh (wegen 4121,7), daß aber dazu der Abreißbogen verwendet werden muß. Die Benutzung des kondensierten Funkens ist wegen der Luftlinie 4121,5 auch bei viel Selbstinduktion zu unsicher; man müßte mindestens mehrere Aufnahmen mit variierter Selbstinduktion machen; denn zunehmende Selbstinduktion im Funkenkreis schwächt die Luftlinie, verstärkt aber die Grundlinien (also Co 4121,3). Beim Abreißbogen genügt eine Aufnahme.

¹⁾ Auch Co 3609,6, 3634,7 sind sehr empfindliche und meist verwendbare Nachweislinien, jedoch liegen sie in Banden. Sie sollten also nicht zur Entscheidung, sondern nur zur Kontrolle der Entscheidung verwendet werden.

e) Die Prüfung von Platin und Silber auf Blei (W. G.)

Die weitaus empfindlichste Bleilinie ist 4057,8; bei ihrer Verwendung ist jedoch Vorsicht geboten; denn benachbart scheint eine Luftlinie zu liegen und außerdem liegt sie im Gebiet einer oft auftretenden Stickstoffbande. Die einzige sichere Entscheidung liefert der Abreißbogen. Wenn seine Verwendung, welche weder Luftlinie noch Bande liefert, aus irgendwelchen Gründen unmöglich ist, so sei als Kontrollmöglichkeit darauf hingewiesen, daß mit der Bande bei 4057 stets die Bande 3995 auftritt und intensiver ist als 4057, daß ferner bei genügend großer Dispersion ($< 15 \text{ \AA}$ pro mm) trotz der Bande die Pb-Linie als scharfe Verstärkung in derselben erkannt werden kann, wenn die Pb-Konzentration nicht allzu gering ist. Im kondensierten Funken kann man die Intensität der Bande durch Selbstinduktion variieren und damit erkennen, im Flammenbogen und Hochfrequenzfunken ist sie meist recht deutlich vorhanden.

Eine weitere Einschränkung erfährt die Anwendung von 4057,8 zum Pb-Nachweis, wenn in der Probe viel Mg, Zn, Cd oder Co enthalten ist. Stören diese Elemente nicht, so ist in Platin der Pb-Nachweis sehr sicher. Wir zeigen die Lage der Pb-Linie im Platin an Vergrößerungen dieses Spektralbereichs von Aufnahmen mit dem Abreißbogen von technisch reinem, reinem und von allerreinstem Platin; in letzterem war Pb nicht nachweisbar.

Der Pb-Nachweis in Silber und vor allem in Silber-Kupferlegierungen ist recht schwierig. 4057,8 ist nur bei großer Dispersion (15 \AA pro mm oder weniger) verwendbar wegen der sehr starken Ag-Linie 4055,3. Bei Anwesenheit von Cu stört noch Cu 4056,6.

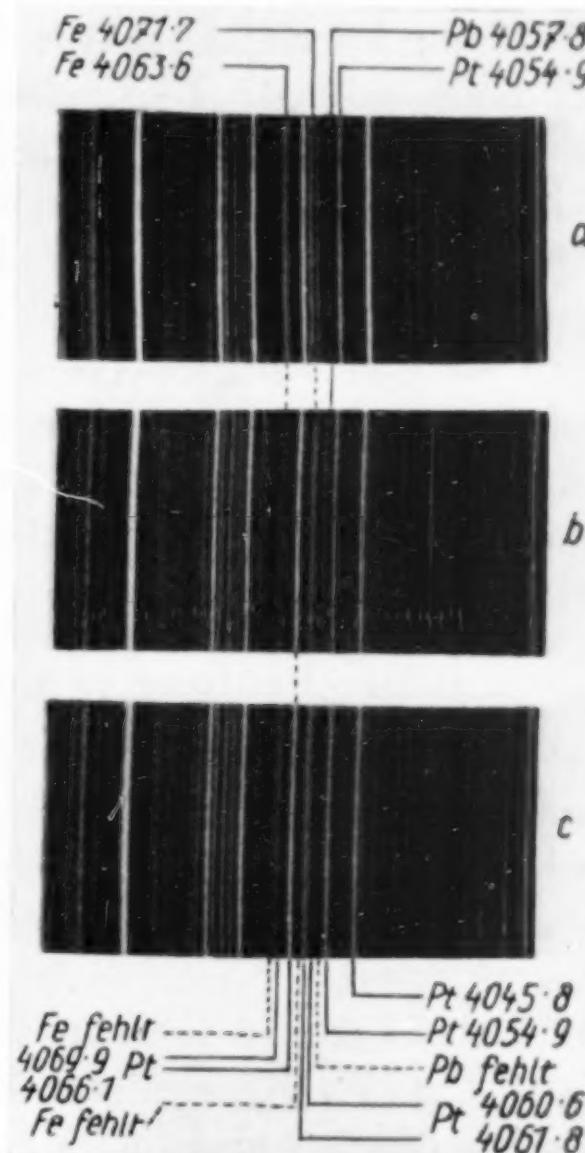


Fig. 4. Der Nachweis von Pb 4057,8 in Platin

- Aufnahmen mit Abreißbogen
- a) Techn. Platin: viel Pb, viel Fe
- b) Reines Platin: Pb 4057,8 vorh.
- c) Reinstes Platin: 4057,8 fehlt

Diese Linie ist schwächer als die benachbarten Cu-Linien 4062,9, 4022,7; fehlen also diese letzteren, so kann Cu 4056,6 nicht stören. Fällt nun wegen Störung durch 4055 die Pb-Linie 4057,8 aus, so bleibt nur Pb 3639,6 als Nachweislinie für Pb in Ag übrig, wobei ebenfalls der Abreißbogen verwendet werden muß (wegen Luftlinie 3639,6). Ob hier Kupfer stören kann, vermögen wir nicht sicher zu sagen; es liegt nach KAYSER bei 3639,5¹⁾ eine sehr schwache Cu-Linie; jedoch halten wir es vorerst für möglich, daß hier die Pb-Linie vorliegt. Die andere sonst wegen ihrer Empfindlichkeit auch verwendete Pb-Linie 3683,5 ist in Silber wegen der schwachen Linie 3683,4 nur verwendbar, wenn so viel Pb vorhanden ist, daß sie durch 3683,4 so verstärkt wird, daß ihre gemeinsame Intensität größer wird als Ag 3682,3.

Wenn eine sichere Aussage über Spuren von Pb in Ag gemacht werden soll, kann nur der Abreißbogen als Lichtquelle und ein Spektralapparat mit etwa 10 Å pro mm Dispersion in Betracht kommen; dann ist die Entscheidung mit sehr hoher Empfindlichkeit ganz einwandfrei.

f) Die Prüfung von Kupfer auf Antimon (K. R.)

Die Prüfung von Kupfer (und Messing) auf geringe Mengen von Antimon ist ein für die technische Verwendung des Kupfers sehr wichtiger Fall. Die chemische Analyse macht bei solchen Antimonmengen, die an sich spektralanalytisch nachweisbar sind, Schwierigkeiten. Auch die spektralanalytische Untersuchung kleiner Sb-Mengen wird durch eine Reihe von ungünstigen Konstellationen behindert. Es soll an diesem Beispiel gezeigt werden, wie man solche Schwierigkeiten überwindet bzw. wie man vorgehen muß, um Fehlschlüsse zu vermeiden.

Es sei vorausgeschickt, daß sich für das Problem Sb in Cu der Abreißbogen wesentlich besser bewährt als der kondensierte Funken; die Intensität der Sb-Linien wird viel größer. Die empfindlichsten Sb-Linien sind 2528,5, 2598,1, 2877,9; davon kommt 2877,9 wegen Koinzidenz mit der Kupferlinie 2877,8 nicht in Frage. Sb 2528,5 ist zwischen Cu 2529,4 und Cu 2526,7 sehr deutlich zu erkennen; jedoch fällt sie mit der starken Si-Linie 2528,5 zusammen. Wenn also (wie meistens) Si anwesend ist, erkenntlich an der stärkeren Si = 2516,1, so darf auf Sb nur geschlossen werden, wenn

¹⁾ Handbuch der Spektr. Bd. V nach EDER u. VALENTA; in Bd. VII nicht mehr angeführt.

062,9,
stören.
us, so
wobei
Luft-
nicht
wache
er die
chkeit
rachen
aß sie
nsität

macht
d ein
tracht
chkeit

engen
upfers
olchen
sind,
kleiner
tionen
solche
Fehl-

Cu der
nsierte
emp-
ommt
Frage.
ch zu
nnmen.
stär-
wenn
I nicht

2528,5 \geqq 2516,1. Eisenverunreinigungen stören hier nicht, Fe 2529,1 und 2527,4 sind von Sb 2528,5 getrennt und außerdem nicht sehr empfindlich.

Bei einer Probe, die uns mit chemischer Analyse „Cu + 0,009 Sb“ gegeben worden war, und die außerdem Si enthielt, war 2528,5 noch deutlich stärker als 2516. Auch Sb 2598 ist vorhanden und für Sb entscheidend, weil von Fe 2599,5 nur eine Andeutung auf der Platte vorhanden war. Also ist eine Konzentration $< 5 \cdot 10^{-3}$ Atom-% Sb in Cu noch ganz einwandfrei spektralanalytisch nachweisbar.

Sb 2598,1 ist deutlich neben Cu 2599, Cu 2600,4 zu erkennen. Hier bereitet eine eventuelle Verunreinigung des Kupfers durch Eisen wegen der sehr empfindlichen Eisenlinie 2598,4 Schwierigkeiten. In unmittelbarer Nähe liegt eine der empfindlichsten und wohl nie fehlenden Eisenlinien, 2599,4.

Die Entscheidung beruht auf dem Vergleich der Intensitäten von Fe 2599,4 und 2598,4. Nur wenn $2598,4 \geqq 2599,4$ ist, so ist Antimon sichergestellt.

g) Schlußfolgerung

Man sieht aus diesen Beispielen, daß es nicht genügt, nur an Hand einer Tabelle der letzten Linien eine qualitative Analyse durchzuführen, sondern daß eine genaue Kenntnis der in dem Spektralbereich einer letzten Linie liegenden Spektrallinien anderer Elemente und ihrer relativen Intensitäten, unter Umständen auch ihrer Intensitätsänderungen bei Variation der Entladungsbedingungen erforderlich ist. Das Beispiel Cu — Sb zeigt aber auch, daß unter Beachtung aller dieser Faktoren auch bei besonders ungünstigen Verhältnissen eine sichere Entscheidung möglich ist.

Es ist also erforderlich, alle in Betracht kommenden Elementkombinationen in dieser Weise zu untersuchen und die Tabellen der letzten Linien zu ergänzen durch Analysenvorschriften, wie wir sie für die Reinheitsprüfung der Platinmetalle ausgearbeitet haben.¹⁾ — Es soll betont werden, daß es meist nicht genügt, an Hand von KAYSER's spektroskopischen Tabellen solche Vorschriften auf dem

¹⁾ W. GERLACH u. K. RUTHARDT, Festschrift der Platschmelze. G. Siebert. Hanau 1931. Eine erweiterte Bearbeitung der Platinmetalle, sowie Analysenvorschriften für andere Metalle (Ag, Cu, Pb, Zn, Al, Sn, Hg u. a.) enthält der in kurzem bei Leopold Voss, Leipzig, erscheinende II. Teil des Buches „Die chemische Spektralanalyse“. Der folgende Abschnitt h) bringt als Beispiel die Platinprüfung. Die Veröffentlichung der Vorschriften für andere Metalle muß aus Raumangel an dieser Stelle unterbleiben.

Papier auszuarbeiten, sondern daß jeder Fall zur Entscheidung des „möglich“ oder „unmöglich“ experimentell durchgearbeitet werden muß. Die oben unter b) bis f) gegebenen Beispiele wären nach den Tabellen undurchführbare Aufgaben, sie werden aber sicher lösbar bei eigener Erfahrung über das Aussehen und die relative Intensität der in Betracht kommenden Spektrallinien. Unsere im vorstehenden und im folgenden gegebenen Beispiele stützen sich sämtlich auf eigene Versuche.

h) Die Reinheitsprüfung von Platin (W. G. u. K. R.)¹⁾

Wir behandeln die Feststellung von Kupfer, Silber, Blei, Eisen, Nickel, Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium in Platin. Zugrunde gelegt sind die Aufnahmen mit dem Zeissapparat oder dem großen Fuessspektrographen. In einzelnen Fällen haben wir auch einen STEINHEIL'schen Zweiprismenquarzapparat bzw. für die Gegend bei 4000 Å einen STEINHEIL'schen oder FUESS'schen Glasspektrographen von 10—15 Å pro mm Dispersion benutzt.

Die Aufnahmen sind sowohl mit kondensiertem Funken (12000 cm Kapazität und $3 \cdot 10^{-4}$ Henry Selbstinduktion) gemacht, als auch mit dem Abreißbogen. Bei der Prüfung von Platinmetallen auf Ir, Rh, Rn, Pd hat der Abreißbogen nur den Vorteil, daß der Untergrund des Spektrums klarer wird. Dagegen führt er weiter als der kondensierte Funken bei der Prüfung auf Ag, Cu, Pb und auch auf Fe.

Silber. 3280,9 ist die einzige und sehr sichere Nachweislinie.

Kupfer. 3274 sichere, ungestörte Nachweislinie; doch ist sie schwächer als 3247,5. 3247,5 fällt mit einer schwachen Pt-Linie zusammen; vgl. die ausführliche Behandlung in Abschn. III, b. Der Abreißbogen ist für den Cu-Nachweis besonders geeignet.

Eisen. Nicht gestört werden: 2585,9; 2607,1; 2611,9 (nur verwendbar bei sehr großer Dispersion wegen 2611,4 Pt); 2631,0; 2739,6. Mit einer schwachen Platinlinie zusammenfallend, aber dennoch verwendbar, ist Fe 2743,2, welche die sehr schwache Pt-Funkenlinie 2743,5 verstärkt. Wegen Zusammenfallens mit Pt-Linien nicht verwendet werden können die an sich empfindlichen und sonst für die Analyse auf Fe vielfach verwendeten Fe-Linien 2625,7; 2628,3; 2746,5; 2749,3; 2755,7. Sehr empfindlich ist im Abreißbogen auch 3021,1 und 3020,5 (Vorsicht auf Pt 3023,0 und 3018,0).

¹⁾ Erweitert nach W. GERLACH u. K. RUTHARDT, Festschrift der Platingschmelze. S. Siebert G.m.b.H. Hanau, Dezember 1931.

Iridium. Nicht gestört werden 2564,2; 2662,0 (am besten zu erkennen neben starker Pt-Linie 2659); Linien, die mit schwachen Platinlinien zusammenfallen, aber trotzdem verwendet werden können, sind 2849,8; 2924,8; sie wirken auffallend verstärkend auf schwache Pt-Linien gegenüber anderen Pt-Linien. Ir 3068,9 wirkt auch verstärkend, jedoch ist große Dispersion erforderlich wegen Pt 3070,4; 3220,8 wirkt ebenfalls nur verstärkend auf eine Pt-Linie sehr geringer Intensität, und ist geeignet bei großer Selbstinduktion und Wasserwiderstand. Nicht verwendet werden können wegen Zusammenfallens mit starken Pt-Linien die Ir-Linien 2639,7; 2664,8; 2823,2; 3064,5.

Nickel. Zur Analyse auf Nickel sind brauchbar die Linien 2416,1; 3050,8; 3057,6; 3619,4; besonders Ni 3050,8 ist sehr geeignet zur Feststellung von Ni in Pt (zwischen 3064 und 3042, den sehr auffälligen Pt-Linien, leicht erkennbar). Ni 3414,8 verstärkt eine fast stets anwesende Bandenlinie sehr deutlich und auffallend. Dagegen sind Ni 2303,0 und 2316,0 ungeeignet. Auch andere an sich sehr empfindliche Linien des Ni zwischen 3410 und 3550 sind durch Banden überdeckt und daher unbrauchbar. Hier ist der Abreißbogen besonders vorteilhaft.

Osmium. Direkt verwendet werden kann 2909,1 (Vorsicht bei sehr viel Ir auf Ir 2909,6; bei viel Rhodium auf Rh 2910,2). Nicht zu verwenden sind 3018,0; 3040,9; 3232,1; 3262,3; 3301,6.

Palladium. Direkt zu verwenden sind: 3404,6; 3634,7; besonders die Anwesenheit von 3404,6 ist auf den ersten Blick sehr gut zu erkennen neben der starken Pt-Linie 3408,1. Dagegen kann 3609,6 nur bei genügend großer Dispersion (wegen Pt 3611,0) benutzt werden.

Blei ist unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln mit dem Abreißbogen sehr empfindlich durch 4057,8 nachweisbar (s. o. Abschn. III, e).

Rhodium. 3434,9 ist sehr intensiv, liegt allerdings in Banden; daher soll der Abreißbogen verwendet werden; Vorsicht auf Ni 3433,6 (auch auf Pd, Co, Ru bei größerer Konzentration). Rh 3658,0 ist wegen Pt 3659,6 nur bei genügender Dispersion brauchbar, Rh 3692,4 (Vorsicht auf Pd 3690,4!).

Ruthenium. Geeignet ist 3499,0 (jedoch genügende Dispersion wegen Pt 3498,2 erforderlich); ferner im Abreißbogen Ru 3436,7 (wegen Luftlinie 3437,3).

Wir wollen noch auf eine Frage hinweisen, die bei den Reinheitsuntersuchungen von Metallen eine schwierige Entscheidung ver-

langt: Die Frage nach dem Vorhandensein von Kohlenstoff, Silicium, Calcium und Magnesium. Auf allen Metallaufnahmen findet man C, Ca und Mg. In den meisten Fällen stammt der Kohlenstoff aus dem Kohlensäuregehalt der Luft; man erhält dann vor allem die sehr empfindliche Linie 2478 (und eventuell 2297), sowie häufig, in ihrer Intensität sehr von den Entladungsbedingungen abhängig, die Bande bei 3880. Auch die Intensität der C-Linien variiert sehr stark mit den Entladungsbedingungen. Will man sicher wissen, ob C im Metall vorhanden ist, so muß man die Funkenentladung in CO_2 -freier Luft oder in reinem Argon oder Stickstoff ausführen.¹⁾ Häufig findet sich auch Si. In manchen Fällen wird es sich um Spuren vom Tiegel handeln: Risse in Platinblechen, Aufspaltungen von Platindrähten kommen an solchen Stellen mit erhöhter Si-Konzentration häufig vor.

Calcium und Magnesium können zunächst aus dem Staub der Zimmer stammen. Sie sind ja typische „äußere Verunreinigungen“. Aber besonders die Intensität der Ca-Linien schwankt auch nach gutem Abfunken der Elektrode häufig so stark, daß es uns nunmehr ganz sicher zu sein scheint, daß es in variabler Menge im Metall vorhanden ist. Es ist nämlich möglich, daß diese Metalle, insbesondere Calcium, aus dem Gefäßmaterial²⁾ stammen, in welchem das Platin geschmolzen wurde. Es scheint doch wichtig zu sein, dieser Frage noch mehr Aufmerksamkeit zu widmen, wenn es sich um die Beurteilung der Reinheit eines Metalls handelt. Sicher ist, daß wir schon Edelmetall hatten, welches fast kein Calcium zeigte. Wir möchten auch glauben, daß bei mehrfacher Verwendung des gleichen Materials infolge der wiederholten Umschmelzungen immer mehr Calcium in die Metalle kommt.

Zusammenfassung

1. Als neue und besonders vorteilhafte Entladungsmethode zur Spektralanalyse von Metallen und Lösungen wird der Abreißbogen erkannt.

2. Die früher gegebenen Tabellen für die quantitative Analyse gelten auch für den Abreißbogen.

¹⁾ Entladungsgefäß vgl. W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Die chemische Emissionsspektralanalyse, S. 32, Fig. 11.

²⁾ Ein sehr reiner Platindräht zeigte an einigen wenigen Stellen außer Ca auch Sr + Pb. Zweifellos Stäubchen vom Tiegel.

3. Für die Ausführung qualitativer Analysen werden prinzipielle Anweisungen gegeben.

4. Es wird gezeigt, wie man eine Reihe schwieriger qualitativer Metallanalysen auszuführen hat (Cu in Pt, Pb in Pt und Ag, Sb in Cu, Nachweis von Pd, Nachweis von Co).

5. Es wird gezeigt, wie man eine Gesamtanalyse aller Verunreinigungen in Platin auszuführen hat.

Die vorstehende Abhandlung enthält nur einen Teil der in den letzten 3 Jahren behandelten Analysenprobleme. Die ausführliche Darstellung der neuen Methoden sowie die erweiterten Tabellen werden in dem in kurzer Zeit erscheinenden zweiten Teil des Buches „Die chemische Emissionsspektralanalyse“ behandelt werden. Eine Veröffentlichung aller Resultate in dieser Zeitschrift muß aus Raumangel unterbleiben.

Für die Überlassung von Material sind wir folgenden Firmen zu Dank verpflichtet: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, W. C. Heraeus, I. G. Farbenindustrie, G. Siebert, Platinschmelze.

München, Physikalisches Institut der Universität, 15. Sept. 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1932.

Spektralanalytische Untersuchungen

XII. Mitteilung

Über den Nachweis von Antimon, Arsen und Tellur

Von ELSE RIEDL

Mit 3 Figuren im Text

Der spektralanalytische Nachweis der Elemente Arsen, Antimon, Schwefel, Selen und Tellur steht nach bisheriger Ansicht an Empfindlichkeit dem der meisten Metalle nach, bei welchen man im allgemeinen 10^{-2} bis $10^{-4} \gamma$ als absolute Menge nachweisen kann. Im folgenden soll auf den Nachweis dieser Elemente näher eingegangen werden, da sie ebensowohl für die Reinheitsprüfung von Bedeutung sind (z. B. Blei für Akkumulatorenplatten, Silber für Elektroden, Kupfer für elektrische Leitungen), als auch für medizinische Fragen (z. B. gewerbliche Arsenvergiftungen oder Verteilung bzw. Ausscheidung des neuerdings für neurologische Probleme zu besonderer Bedeutung gekommenen Tellur).

I. Arsen und Tellur

a) Die Elemente

Die Reinheitsprüfung der beiden Elemente (von $\lambda 4800$ bis etwa 2000 mit dem großen Fuessspektrographen untersucht) bietet keine Schwierigkeit. Man kann kondensierten Funken mit und ohne Selbstinduktion oder Abreißbogen verwenden, so daß alle zur Erkennung von Spuren etwa erforderlichen Entladungsvariationen zur Verfügung stehen.¹⁾ Näher untersucht wurde nur Arsen. Regelmäßige Verunreinigungen in der Handelsprobe „Arsenicum Metallicum“, bezogen von KAHLBAUM, sind: Ag, Cu, Fe, Pb, Sb, Sn; das Material war frei von Al, Bi, Cd, Hg, Mn, Si, Zn.

b) Arsen in festen Proben

Die empfindlichste Arsenlinie ist die As I-Linie 2349,8, geeignet für kondensierten Funken und Abreißbogen. 2288,1, etwas

¹⁾ Vgl. Mitteilung XI.

weniger empfindlich, ist immer wegen Cd 2288,0, der stärksten Cadmiumlinie, bedenklich. Bei größerem Arsengehalt kommen auch noch 2780 und 2860 in Frage. Die Linie 2349,8 ist immer zu verwenden. Sie kann durch kein anderes Element vorgetäuscht sein. Es ist nur auf die (aber wohl immer getrennte) Berylliumlinie 2348,6 zu achten.

Es wurden Legierungen $Pb + x\%$ As und $Zn + x\%$ As hergestellt. Die Ausgangsmaterialien Blei („Kahlbaum“, Katalognummer 0705 und 0706) und Zink („Kahlbaum“, Katalognummer 04096) waren spektralrein bez. Arsen, enthielten jedoch beide Cadmium. Die Legierungen mit geringem Arsengehalt wurden durch Verdünnung von höherprozentigen Legierungen erhalten. Bei höheren Prozentgehalten (Größenordnung $1/10\%$) ist As 2860 in Zink brauchbar, in Blei ebenfalls, trotz eines etwas stärkeren Untergrundes. Dagegen ist 2780 wegen Koinzidenzen in Zink und Blei ungeeignet. Für den Nachweis von As-Spuren erwies sich entweder der Abreißbogen oder der kondensierte Funken (Transformator etwa 10000 cm Kapazität, gar keine Selbstinduktion) am geeignetsten, weil man dann das Spektralgebiet um 2349 so frei von Banden erhält, daß man sehr lange belichten kann.

0,005 Atom-% Arsen in Blei und Zink können ohne weiteres erkannt werden, in geeigneter kondensierter Entladung auch noch 0,002 Atom-%. Diese Zahlen bedeuten die obere Grenze, weil es immerhin möglich ist, daß bei der starken, vielfachen Verdünnung der Ausgangslegierungen Arsen verlorengegangen ist.

Es wurde auch festgestellt, wie groß die zum spektroskopischen Nachweis in festen Metallen erforderliche Arsenmenge ist. Von den Zinkelektroden verdampfte während einer Aufnahme mit dem Funken etwa 1 mg; bei $2 \cdot 10^{-3}$ Atom-% As enthält dieses 0,02 γ As. Die Nachweisbarkeit ist also unter diesen Bedingungen gar nicht so wesentlich kleiner als die von Metallen.¹⁾

e) Tellur in festen Elektroden

Die empfindlichsten Linien sind 2385,8 und 2383,3. Untersucht wurden Legierungen von Wismut, Blei und Silber mit Tellur. In Wismut ist der Nachweis beider Linien am einfachsten; in Blei nicht ganz so günstig wegen des nicht klaren Untergrundes, in Silber ist (wegen Ag 2383,2) nur die längerwellige Tellurlinie brauchbar

¹⁾ Solche Angaben sind natürlich nur für eine spezielle optische Anordnung gültig. Im vorliegenden Fall stand der Funken bzw. Abreißbogen 15 cm vom Spalt des Spektrographen entfernt und wurde nicht abgebildet.

und sehr empfindlich. Es muß nur die Dispersion so groß sein, daß sie von den beiden Ag-Linien 2386,3 und 2386,8 getrennt ist.

Zur Prüfung von Wismut auf Tellur ist kondensierte Entladung (10000 cm Kapazität mit Selbstinduktion) am geeignetsten (günstigste Entladungsbedingungen sind durch die Gleichheit der Sn-Linien 3330,6 und 3352,3 gegeben). Der Abreißbogen ist für Wismutuntersuchungen ungeeignet wegen der leichten Schmelzbarkeit; mit ihm erhält man noch 0,01 Atom-% Tellur.¹⁾ Der günstigste kondensierte Funken lieferte noch 0,00025 Atom-% Tellur mit beiden Tellurlinien bei normaler Anordnung. Es ist also Bi + $1,5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% Te noch leicht nachweisbar, während nach TÖPELMANN²⁾ im Wismut bei $1 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% „kaum noch eine Andeutung der Linie 2385,8 zu erkennen ist“. Im Blei liegt die untere Grenze bei etwas höheren Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-3}$ Atom-%) wegen des diffus geschwärzten Untergrundes.

TÖPELMANN gibt eine Kombination chemischer Reaktionen und spektralanalytischer Untersuchung des Endproduktes an, mit welcher er noch 5 γ Tellur in Wismut nachweisen kann (bei Verwendung von 10 g Wismut also $5 \cdot 10^{-5}$ Gew.-%). Die oben angegebenen Daten unserer Versuche heißen, in gleicher Art berechnet, daß man in der während einer Aufnahme verdampften Menge von 0,07 g Bi 0,1 γ Te nachweisen kann.³⁾

Fig. 1. Wismut mit Tellur
Aufnahme:

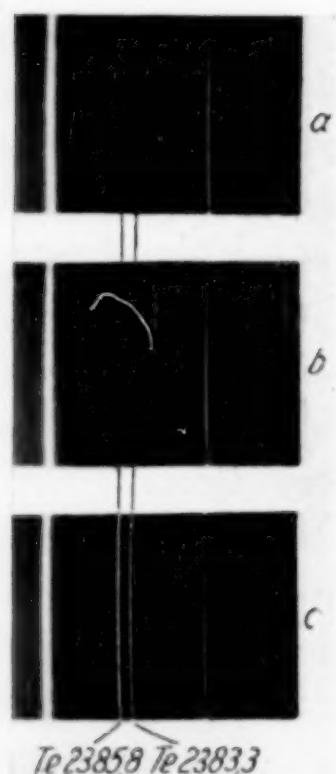
- a) $3 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% (2 γ Te)
- b) $3 \cdot 10^{-2}$ Gew.-%
- c) $3 \cdot 10^{-1}$ Gew.-%

Unsere Versuche zeigen also, daß Tellur ebenfalls in sehr kleinen Mengen spektralanalytisch nachgewiesen werden kann. Fig. 1 soll zeigen, wie groß die Intensität der Te-Linien bei $3 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% noch ist (Aufnahme a). Aufnahme b und c sind mit $3 \cdot 10^{-2}$ bzw. $3 \cdot 10^{-1}$ Gew.-% Te gemacht (verdampfte Mengen von Te 2 γ bzw. 200 γ).

¹⁾ Bei längerer Belichtungszeit kann man noch weiter kommen; allerdings wird dann der Materialverbrauch wegen des häufigen Abschmelzens sehr groß.

²⁾ H. TÖPELMANN, Z. analyt. Chem. 82 (1930), 284.

³⁾ Bi ist als ungünstigstes Beispiel gewählt, weil hier am meisten Substanz durch Oxydation verloren geht; mit Te in Pb liegt die Nachweisbarkeitsgrenze so tief wie die von As in Pb.



Tellur in Silber ist mit dem Abreißbogen am besten nachweisbar; die Grenzkonzentration konnte mangels homogener Legierungen nicht festgestellt werden.

d) Arsen und Tellur in Lösung

In Flüssigkeiten sind Arsen und Tellur spektralanalytisch wesentlich schlechter zu erfassen als in festen Elektroden. Der sonst vorteilhafte kondensierte Funken mit Wasserwiderstand ergab die schlechtesten Resultate. In salzsaurer Lösung von arseniger Säure bzw. Tellursäure konnten höchstens $0,05\%$ As bzw. Te nachgewiesen werden. Besser geeignet war der Abreißbogen, mit dem $0,01\%$ As und $0,002\%$ Te (Gewichtsprozent, bezogen auf die Lösung) noch zu erfassen waren. Der Flammenbogen gab noch stärkere Intensitäten als der Abreißbogen, er ist also hierfür am geeignetsten. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß bei dem kondensierten Funken und dem Abreißbogen etwa 2 cm^3 verbraucht wurden (also $2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ As bzw. $4 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ Te nachweisbar waren), im Flammenbogen dagegen mehr als die doppelte Menge bei gleicher Belichtungszeit verdampfte.

Zusatz von Kupfer oder Zink (beides als Chlorid) zur Lösung verschlechtert die Nachweisbarkeit. So war z. B. bei einer 10% igen Kupfer- oder Zinklösung nur noch $0,05\%$ As (mit Abreißbogen oder Flammenbogen) nachweisbar. Bei mehrfach kontrollierten Versuchen ergab sich, daß bei Kupferzusatz im Abreißbogen das Tellur schlechter nachweisbar war als das Arsen, im Flammenbogen dagegen Te um eine Größenordnung besser als As. Diese nicht erklärbare, aber sicher auftretende Erscheinung wird in Fig. 2 gezeigt.

Bei den Flüssigkeitsaufnahmen unter Verwendung des Abreißbogens werden verhältnismäßig große Mengen von As und Te zusammen mit Kupfer oder Zink auf der Gegenelektrode (Platin oder Kupfer) niedergeschlagen. Fügt man nach der Flüssigkeitsaufnahme

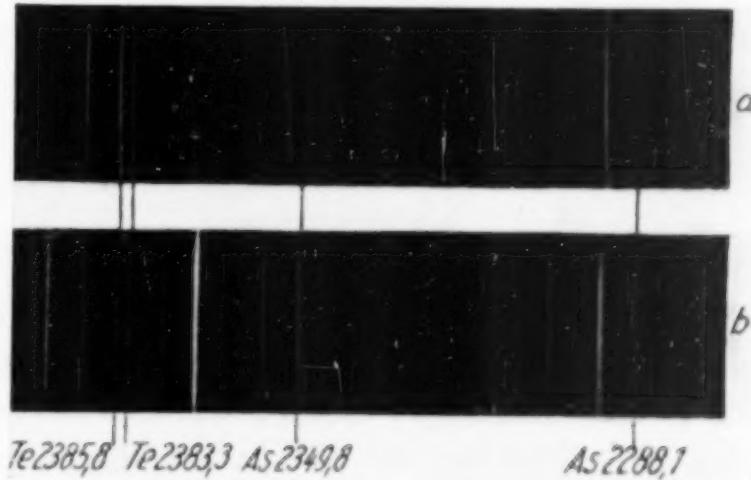


Fig. 2. Lösungsaufnahmen einer 10% igen Kupferlösung mit $0,1\%$ As + $0,1\%$ Te (bezogen auf die Lösung; Kupfer als Gegenelektrode)
Aufnahme a) Flammenbogen. Te-Linien sehr stark; As-Linien sehr schwach
Aufnahme b) Abreißbogen. As-Linien stärker als Te-Linien

diese Gegenelektrode gegen eine andere feste Elektrode aus reinen Metall ab, so erhält man Arsen und Tellur in guter Intensität. Da fast der ganze elektrolytische Niederschlag bei den ersten Abreißfunken verdampft, muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß diese auch vom Spektralapparat aufgenommen werden. Auf diese Weise kann $< 0,01$ Gew.-% As und Te in einer 10%igen Kupfersalzlösung sicher erhalten werden (bezogen auf die Kupfermenge also $< 0,06$ Atom-% Te bzw. 0,08 Atom-% As). Eine weitergehende Anreicherung kann nicht erreicht werden, weil dickere elektrolytische Niederschläge abfallen.

e) Verwendung der Hochfrequenzanregung

Ein Filter wird mit einer bekannten Menge der zu untersuchenden Lösung getränkt und während des Abfunkens durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure mäßig feucht gehalten. Bei einer Filtergröße von etwa 2 cm^2 genügte $0,1 \text{ cm}^3$ -Lösung von $\frac{1}{10}\%$ Arsen bzw. Tellur, um die Linien noch mit guter Intensität zu erhalten. Es ist also wie auch beim gewöhnlichen Flüssigkeitsfunken eine Menge von weniger als 10^{-4} g nachweisbar. Es wurden auch Versuche mit verdünnteren Lösungen gemacht, aber entsprechend mehr Lösung auf das Filter gegeben, indem das Filter nicht mit verdünnter Salzsäure, sondern mit der salzauren Lösung selbst feucht gehalten wurde. Die absolute Empfindlichkeit war dann etwa dieselbe. Da bei diesem Vorgehen ein Teil des Arsens bzw. Tellurs noch im Filter zurückbleibt, ist die angegebene Nachweisgrenze eine obere Grenze. Ist etwa eine sehr kleine Menge einer Flüssigkeit zu untersuchen, so muß man das Filter vollständig im Hochfrequenzfunken verbrennen, um die letzten Spuren zu erfassen.

2. Die Erhöhung der Nachweisbarkeitsgrenze von Arsen, Antimon und Tellur durch elektrolytische Konzentration

a) Wenn As, Sb, Te in einer Flüssigkeit nachzuweisen ist, welche frei von Schwermetallen ist, liefert folgendes Verfahren eine hohe Empfindlichkeit: In einem kleinen Glasschälchen mit rundem Boden wird 1 cm^3 einer Lösung eines der genannten Elemente mit einem Tropfen konzenterter Salzsäure versetzt.¹⁾ In das Schälchen werden zwei 0,7 mm dicke Kupferdrähte eingetaucht, bis auf die blanke Spitze mit Emaillack isoliert. Auf dieser Spitze scheiden sich dann die Elemente ab-(sehwach erwärmen, so daß die Flüssig-

¹⁾ Nur Te geht auch mit verdünnter Salzsäure.

keit in 8—10 Stunden verdampft; Spitze der Drähte dicht über dem Boden des Glasschälchens). Während dieser Zeit löst sich etwas Kupfer, welches als Chlorid als Rückstand in dem Schälchen bleibt.¹⁾ Die verwendeten Kupferelektroden waren spektralanalytisch frei von Arsen, Tellur und Antimon, enthielten dagegen etwas Eisen und Blei. Der Lack zeigte keine Metalle, vor allem auch kein Silicium. Die Salzsäure muß sehr sorgfältig geprüft werden, ob sie nicht selbst Arsen enthält (mit der gleichen Methode!).

Die Elektroden mit dem Niederschlag werden im Abreißbogen untersucht (5 Amp. Zündstrom). Hierbei sind die zufälligen Verluste viel geringer als beim Abfunken des Niederschlags im kondensierten Funken, wenn man nur darauf achtet, daß sich die Elektroden bei der Zündung nur wenig berühren. Es ist besonders wichtig, daß beim ersten Berühren der Elektroden Zündung eintritt und daß ihre Lichtemission zur Aufnahme verwendet wird.

Solche Versuche wurden mit vielfacher Variation der Versuchsbedingungen und Wiederholungen zweimal (Oktober/Dezember 1931 und Juni/August 1932) mit gleichem quantitativen Ergebnis durchgeführt: Bei Verwendung von 1 cm³ Lösung sind mit der kondensierten Entladung 5 γ Arsen und 0,2 γ Tellur einwandfrei nachweisbar; bei Verwendung des Abreißbogens als Lichtquelle 0,5 γ As und 0,05 γ Te.²⁾

¹⁾ Andere Metalle waren nicht als Niederschlagselektrode zu verwenden (Ag, Bi, Cd, Pb, Sn, Zn).

²⁾ Bedingung für die Durchführbarkeit dieser an sich einfachen und empfindlichen Methode ist die Verwendung eines Spektrographen solcher Dispersion,

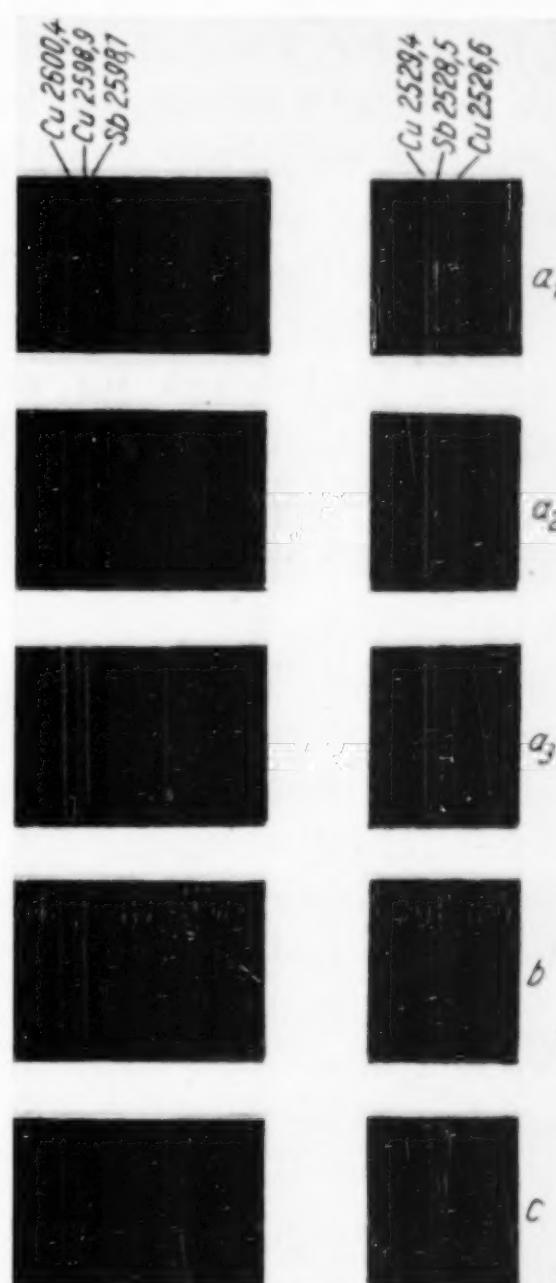


Fig. 3

Aufnahmen:

- a₁), a₂), a₃) Kupfer mit elektrolytisch niedergeschlagenem 0,5γ Sb. Abreißbogen;
- b) Kupfer mit elektrolytisch niedergeschlagenem 1γ Sb. Abreißbogen;
- c) Kupfer mit elektrolytisch niedergeschlagenem 1γ Sb. Transformator

Mit der gleichen Methode auf Kupfer niedergeschlagen, erhiel man bei Verwendung des Abreißbogens 0,05 γ Antimon. Als Nachweislinien dienen 2528,5 und 2598,1.¹⁾ Fig. 3 zeigt sechs Spektren. a_1 bis a_3 sind Abreißbogen-Spektren des Niederschlages auf Kupfer aus je 1 cm³ 5 · 10⁻⁵%iger Sb-Lösung (0,5 γ Sb), um die Reproduzierbarkeit zu zeigen; b und c sind mit einer 10⁻⁴%igen Sb-Lösung gemacht, und zwar b mit dem Abreißbogen, c mit dem Transformatorfunkens, um die Überlegenheit der ersten Anregungsart zu zeigen.

Auch hier sei ein Vergleich mit TÖPELMANN's Angaben gestattet: Er benötigt für seine Methode 2 γ Te in dem Kohlenäpfchen, um die Te-Linie 2385,8 zu erhalten, während die andere Te-Linie 2383,3 durch Kohlenstoff gestört ist. Bei unseren Versuchen liefert 0,05 γ Te noch beide Te-Linien.

b) Einfluß anderer Elemente in der Lösung auf den Abscheidungsprozeß

Wurde 1 cm³ einer salzauren Lösung von 1% Cu + 0,001% (As + Te) (alles bezogen auf die Lösung) eingedampft, so waren As und Te nicht reproduzierbar nachweisbar. Hier stört die in größerer Menge sich bildende Kupferchloridschicht.

Eine Silbersalzlösung auf Tellur zu untersuchen, ist nach dieser Methode überhaupt nicht möglich, da bei Zugeben von Salzsäure mit dem Silberchlorid das Tellur durch Adsorption ausfällt.²⁾

Dagegen lassen sich aus einer schwermetallfreien Lösung die Elemente Arsen, Antimon und Tellur zusammen gut ausscheiden. Hierauf kann man eine einfache Methode bauen zur orientierenden quantitativen Bestimmung kleinster Mengen von Arsen bzw. Tellur. Will man z. B. nach einer ersten orientierenden Aufnahme, die beispielsweise auf 10⁻² bis 10⁻⁴% As schließen läßt, den Arsengehalt genau bestimmen, so gibt man eine bekannte Menge Tellur zu und dampft die salzaure Lösung unter Abscheidung auf Kupfer (nach 2, a) ein. Man erhält dann folgende Intensitätsbeziehung zwischen den Arsenlinien und den Tellurlinien, unabhängig von den Entladungsbedingungen (Abreißbogen oder kondensierter Funken), wenn man

dass die Te-Linien von den Cu-Linien 2385,1, 2380,8 getrennt sind, möglichst auch von der sehr empfindlichen Fe-Linie 2382,0.

¹⁾ Bezuglich der bei Anwesenheit von Si oder Fe zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln vgl. vorstehende Arbeit von W. GERLACH und K. RUTHARDT.

²⁾ Das gleiche wird auch bei anderen Ionen in der Flüssigkeit beim Fällen des Silbers als Chlorid beobachtet.

nur so lange exponiert, daß der ganze Niederschlag sicher verdampft ist:

Tabelle

Zugesetzte Tellurmenge 2γ pro Kubikzentimeter oder $2 \cdot 10^{-4}\%$, bezogen auf die Lösung

Bei $1 \cdot 10^{-2}\%$ As ist Te 2383,3 gleich As 2381,2			
„ $5 \cdot 10^{-4}\%$ As „ Te 2385,8 „ As 2349,8			
„ $2 \cdot 10^{-4}\%$ As „ Te 2383,3 „ As 2349,8			
„ $5 \cdot 10^{-4}\%$ As „ Te 2265,5 „ As 2288,1			

Ein weiteres homologes Paar ergibt sich bei $2 \cdot 10^{-5}\%$ Te und $5 \cdot 10^{-3}\%$ As. Dann ist Te 2385 intensitätsgleich As 2381.

Ein von KAHLBAUM bezogenes Antimontrichlorid enthielt Arsen; auch bei einer Verdünnung von $5 \cdot 10^{-5}$ g Sb in 1 cm³-Lösung war das Arsen noch nachweisbar. Durch Zugabe von Tellur wurde der Arsengehalt zu etwa $3 \cdot 10^{-7}$ g pro 1 cm³-Lösung bestimmt, also zu $0,3\%$ As bezogen auf SbCl₃. Wir geben dieses Beispiel an, um zu zeigen, eine wie geringe Menge Ausgangsmaterial (etwa 0,1 mg Antimontrichlorid) erforderlich ist, um eine Verunreinigung durch Arsen von der Größenordnung $1/10\%$ noch nachzuweisen.

Zusammenfassung

Es werden Methoden zum spektralanalytischen Nachweis von Arsen, Antimon und Tellur angegeben:

1. In festen Metallproben können etwa $2 \cdot 10^{-8}$ g As und 10^{-7} g Te sicher nachgewiesen werden. Die atomare Nachweisempfindlichkeit ist also für beide Elemente etwa dieselbe und nur wenig geringer als für Metalle.

2. In schwermetallfreien Flüssigkeiten liegt die Nachweisgrenze bei $0,01\%$ As und $0,002\%$ Te bei Verdampfung von 2 cm³ im Abreißbogen und im Flammenbogen.

3. Zur Erhöhung der Nachweisbarkeitsgrenze wird eine Abscheidungsmethode für Arsen, Antimon und Tellur ausgearbeitet, welche bei Verwendung von 1 cm³-Lösung mit dem Abreißbogen 0,5 γ As, 0,05 γ Te und 0,05 γ Sb nachweisen läßt.

5. Es wird eine Tabelle zur quantitativen Bestimmung von Arsen gegeben.

Vorstehende Untersuchung wurde unter Leitung von Herrn Prof. W. GERLACH durchgeführt. Auch Herrn Dr. K. RUTHARDT sei für seine vielfache Unterstützung herzlicher Dank gesagt.

München, Physikalisches Institut der Universität, September 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1932.

Die Umwandlung der β -Mischkristalle des Messings

Von R. RUER

Mit 2 Figuren im Text

Die Ansichten über die Umwandlung der β -Mischkristalle des Messings gehen auch jetzt noch weit auseinander.¹⁾ Von den neueren Untersuchungen sei zunächst auf die Untersuchung von D. JITSUKA²⁾ hingewiesen, der zu dem Ergebnis kam, daß die feste β -Lösung eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ erleidet. Die Versuche von JITSUKA wurden von O. BAUER und M. HANSEN³⁾ wiederholt mit dem Ergebnis, daß bei keiner der von ihnen untersuchten Legierungen irgendeine Andeutung für eine doppelte Umwandlung festgestellt werden konnte. Demgegenüber fanden R. RUER und K. KREMERS⁴⁾, daß in dem Konzentrationsgebiet von 61—55% Kupfer nur eine einfache Umwandlung bei 444° stattfindet, während bei den kupferärmeren Legierungen mit 51 bis etwa 43% Kupfer Anzeichen einer doppelten Umwandlung bei 454 und 464° beobachtet wurden. Den vorstehend angeführten Veröffentlichungen liegt die Annahme zugrunde, daß es sich bei der Umwandlung des β -Messings um einen Vorgang handelt, der mit dem Auftreten neuer Phasen verknüpft ist. Im Gegensatz hierzu ist in neuerer Zeit verschiedentlich die Auffassung ausgesprochen worden, daß dies nicht der Fall sei, sondern daß diese Umwandlung in homogener Phase verlaufe.⁵⁾ Zur Begründung führt man an, daß bei dieser Umwandlung auf den Erhitzungs- und Abkühlungskurven bisher kein Haltepunkt beobachtet wurde, und daß eine diskontinuierliche Änderung der physikalischen Eigenschaften sowie eine Änderung des Raumgitters bei der Umwandlung nicht nachgewiesen worden ist. Dieser

¹⁾ Vgl. dazu den geschichtlichen Überblick von O. BAUER u. M. HANSEN, Mitt. aus dem Material-Prüfungsamt u. dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Metallforschung, Sonderheft IV (1927), S. 37.

²⁾ D. JITSUKA, Memoirs of the College of Science Kyoto Imperial University, Serie A 8 (1925), Nr. 3, S. 179.

³⁾ O. BAUER u. M. HANSEN, I. e. S. 116.

⁴⁾ R. RUER u. K. KREMERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 193.

⁵⁾ TSUTOMU MATSUDA, Science Reports of the Tōhoku Imperial University 11 (1922), 223; HIROSHI IMAI, ebenda, S. 313; G. TAMMANN u. O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 349.

Auffassung haben sich jetzt auch O. BAUER und M. HANSEN¹⁾ angeschlossen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Hilfe der von H. ESSER²⁾ entworfenen, besonders empfindlichen Apparatur ausgeführt, wobei ich mich der wertvollen Unterstützung des Herrn Dr.-Ing. H. CORNELIUS zu erfreuen hatte, dem hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die benutzten Reguli wurden durch Zusammenschmelzen gewogener Mengen von Zink und Kupfer bei etwa 1000° im Stickstoffstrom hergestellt und bei der Ermittelung der Zusammensetzung der bei der Schmelzung eingetretene Gewichtsverlust als Zinkverlust in Rechnung gestellt. Nach erfolgter Erkaltung wurden sie zwecks Ausgleichs innerer Konzentrationsunterschiede wiederum 24 Stunden auf etwa 600° im Stickstoffstrom erhitzt und langsam abkühlen gelassen. Zur Untersuchung wurde nur der innere Teil der Reguli benutzt.

Die aufgenommenen Kurven sind Differenz-Temperaturkurven. Als Vergleichskörper diente eine Probe aus 90% Nickel, 9,5% Chrom und 0,5% Wolfram, welche in dem in Frage kommenden Temperaturintervall keinerlei Umwandlungerscheinungen zeigt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Je eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve der Konzentrationen 46,89% Cu und 54,46% Cu sind in Fig. 1 dargestellt. Man erkennt, daß weder in der kupferärmeren noch in der kupferreichereren Legierung eine Andeutung einer doppelten Umwandlung auftritt. Das trifft auch für die übrigen

Tabelle 1
Die Umwandlung der β -Mischkristalle des Messings

Nr.	Gew.-% Cu	Temperatur °C der maximalen Temperaturdifferenz	
		beim Erhitzen	beim Erkalten
1	44,70	466	466
2	46,49	465	463
3	46,89	466	464
4	48,46	466	463
5	50,29	467	465
6	52,43	464	463
7	52,80	462	460
8	53,11	454	450
9	54,02	454	453
10	54,46	454	453
11	58,20	453	451
12	60,66	453	452
13	63,14	454	453
14	65,57	—	—

¹⁾ O. BAUER u. M. HANSEN, Z. f. Metallkunde **24** (1932), 1.

²⁾ Vgl. R. RUER, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 230.

untersuchten Legierungen zu, so daß man es hier bei keiner Konzentration mit einer doppelten Umwandlung zu tun hat. Die Form der Kurven zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit den für die magnetische Umwandlung des Eisens ermittelten Kurven.¹⁾ Auf der

Abkühlungskurve findet sich auf dem von oben in die unscharfe Spitze c einmündenden Kurvenstück $a b c$ ein anscheinend horizontal verlaufendes Kurvenstück $a b$. Die Form der Abkühlungskurve deutet also auf das Vorhandensein eines Haltepunktes hin. Der bei der Erhitzung stattfinden-

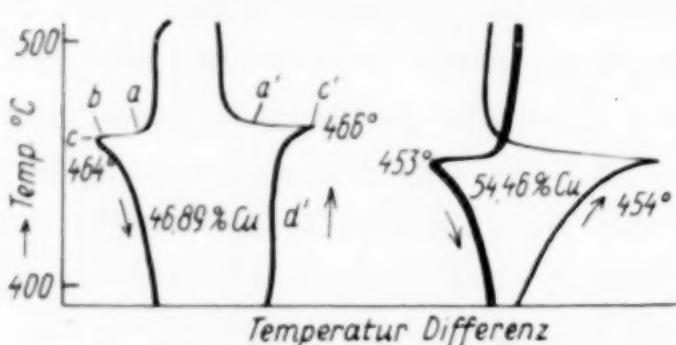


Fig. 1. Differenz-Temperaturkurven von Messing

den Umwandlung entspricht der von unten in die schärfer ausgebildete Spitze c' einmündende Kurventeil $d' c'$. Die Umwandlung verläuft also beim Erhitzen anders als beim Abkühlen. Das zuerst ziemlich steil ansteigende Kurvenstück $d' c'$ verläuft immer flacher und mündet mit annähernd horizontaler Tangente in die Spitze c' ein. Eine unter Verwendung eines vergrößerten Temperaturmaßstabes aufgenommene Kurve zeigte, daß auch das Kurvenstück $a b$ der Abkühlungskurve nicht genau horizontal verläuft, sondern daß von a bis b ein Temperaturabfall von $0,8^\circ$ stattfindet, und ferner, daß die Spitze c' der Erhitzungskurve 2° über c liegt. Weiterhin erkennt man auf der Abkühlungskurve, daß ebenso wie bei der magnetischen Umwandlung des Eisens auch hier die Temperaturdifferenz fast diskontinuierlich auftritt, aber nach Erreichung ihres Maximalwertes erst allmählich auf Null zurückgeht und daß die Erhitzungskurve in dieser Hinsicht einen entsprechenden Verlauf zeigt. Dementsprechend setzt bei der Abkühlung ziemlich unvermittelt eine merkliche Wärmeentwicklung ein, die sich bei weiterem Abkühlen noch über ein größeres Temperaturintervall in stetig abnehmendem Maße fortsetzt. Das gleiche ergibt sich aus den kalorimetrischen Bestimmungen von R. RUER und K. KREMERS.²⁾

Man beobachtet also hier beim β -Messing ebenso wie bei der magnetischen Umwandlung des Eisens bei der Abkühlung eine über ein größeres Temperaturintervall freiwerdende Wärmemenge. Von dieser Wärmemenge entwickelt sich in beiden Fällen ein sehr

¹⁾ R. RUER, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 230, Fig. 1.

²⁾ R. RUER u. K. KREMERS, I. c.

merklicher Teil innerhalb eines Temperaturintervall von $0,8^\circ$. Es fragt sich, ob man diesen geringen Temperaturabfall von $0,8^\circ$ als wirklich bestehend oder als durch die experimentellen Bedingungen vorgetäuscht ansehen soll, mit anderen Worten, ob a b ein wirklicher Haltepunkt ist oder nicht. Wenn a b keinen Haltepunkt darstellte, so würde das auf einen im homogenen System verlaufenden Vorgang hinweisen. Nun ist aber kein unzweifelhaft als homogen nachgewiesenes System bekannt, in dem bei Gleichgewichtsverschiebungen merkliche Wärmemengen in einem so engen Temperaturintervall frei bzw. gebunden werden, und nach unseren bisherigen Erfahrungen ist die Auffindung eines solchen auch nicht zu erwarten. Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen der Verschiebung des Gleichgewichtes in einem homogenen System bei Änderung der Temperatur und der Größe der Wärmetönung des durch diese Temperaturänderung bewirkten Vorganges liefert die sogenannte Reaktionsisochore. Diese gilt allerdings nur für Gase und verdünnte Lösungen und weiterhin nur für chemische Vorgänge, worunter man nach der gegebenen Begründung solche zu verstehen hat, bei denen die prinzipielle Möglichkeit besteht, die Ausgangsstoffe und die entstehenden Stoffe durch halbdurchlässige Wände voneinander zu trennen. Ganz abgesehen davon, daß die Umwandlung des β -Messings im kristallisierten Zustande vor sich geht, ist es auch möglich, daß dieser Vorgang rein physikalischer Natur ist¹⁾, so daß es unzulässig erscheint, die Reaktionsisochore darauf anzuwenden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die Reaktionsisochore ein spezieller Fall eines allgemeineren Gesetzes ist, welches sich etwa so formulieren läßt, daß bei Gleichgewichtszuständen geringe Temperaturänderungen nur dann merkliche Veränderungen der anderen Zustandsvariablen bewirken, wenn die Wärmetönung des einsetzenden Vorganges groß ist.²⁾ Wenn die β -Umwandlung des Messings im homogenen System verliefe, so würde zwischen a und b (Fig. 1) eine geringe Temperaturänderung eine erhebliche Änderung des Wärmeinhaltes zur Folge haben, obgleich die Wärmetönung des Vorganges verhältnismäßig gering ist. Darin besteht ein sehr schwerwiegender Einwand gegen die Auffassung, daß die Umwandlung des β -Messings im homogenen System verlaufe. Einen weiteren Einwand liefert der unsymmetrische

¹⁾ C. H. JOHANSSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 334.

²⁾ Vgl. M. PLANCK, Thermodynamik, 8. Aufl. (1927), S. 187/88; J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen Bd. I, 2. Aufl. (1901), S. 136ff; W. NERNST, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl. (1926), S. 734.

Verlauf der Wärmeentwicklung oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur c . Man hat also allen Grund, den geringen Temperaturabfall von $0,8^\circ$ längs $a\ b$ (Fig. 1), der bei derselben Versuchsanordnung in gleicher Größe auch bei der magnetischen Umwandlung des Eisens gefunden wurde, als durch die Versuchsbedingungen vorgetauscht anzusehen und $a\ b$ als wahren Haltepunkt anzusprechen.

In Fig. 2 sind die in Tabelle 1 angegebenen Resultate graphisch dargestellt und so ergänzt, daß das Gesamtbild der Lehre vom heterogenen Gleichgewichte entspricht, wobei die beobachteten Werte (Mittelwerte aus Erhitzungs- und Abkühlungsversuchen) durch Kreuze gekennzeichnet sind. Bei $63,14\%$ Cu wurde auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve noch eine deutliche Wärmetonung bei 454° beobachtet, während bei $65,57\%$ Cu eine solche nicht mehr auftrat. Die Grenze zwischen dem α - und ($\alpha + \beta$)-Ffelde würde hiernach bei 450° bei etwa 64% Cu liegen. Das stimmt mit den Ergebnissen der älteren Versuche von SHEPHERD¹⁾ und anderen überein, nicht aber mit dem Ergebnis der neueren Versuche von ELLIS, GENDERS-BAILEY und GAYLER, welche diese Grenze bei etwa 61% Cu fanden. Gerade den GAYLER'schen Versuchen wird von O. BAUER und M. HANSEN große Beweiskraft zugeschrieben. Es ist möglich, daß bei den vorliegenden Versuchen trotz des vorherigen Temperns ein vollständiger Konzentrationsausgleich innerhalb der Reguli nicht erfolgt ist. Wahrscheinlicher erscheint es aber, daß bei den Versuchen von GAYLER die angewandte Methode der Strukturuntersuchung für die Auffindung geringer Mengen der β -Form des Messings nicht so geeignet ist wie das hier benutzte thermische Verfahren, und daß die Grenze zwischen dem α - und ($\alpha + \beta$)-Ffelde bei etwas höheren Kupferkonzentrationen verläuft, als sie von GAYLER gefunden wurde. Zur vollständigen Klarstellung der β -Umwandlung des Messings bedarf es noch weiterer Untersuchungen.

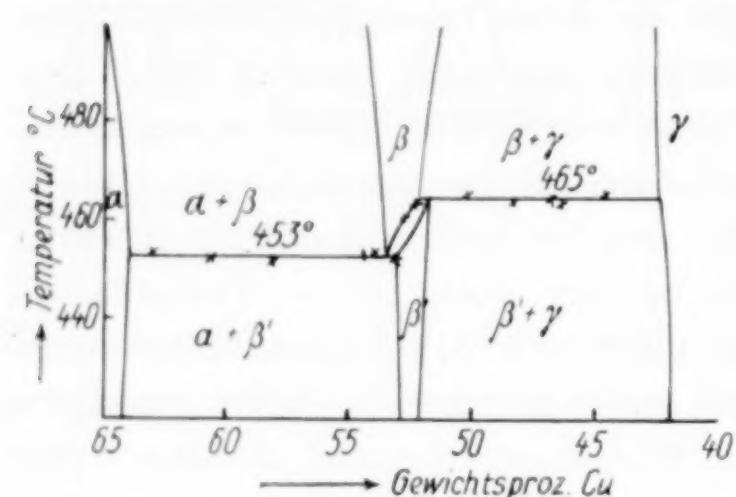


Fig. 2. Die Umwandlung des β -Messings

1) Literaturangaben vgl. O. BAUER u. M. HANSEN, Mitt. a. d. Materialprüfungsamt u. d. Kaiser-Wilhelm-Instituts f. Metallforschung, Sonderheft IV (1927), S. 19, Tabelle 6.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Oktober 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1932.

Die Bedeutung des Alkalis im blauen Ultramarin

Von KURT LESCHEWSKI und HEINZ MÖLLER

Wir teilten vor einiger Zeit an anderer Stelle¹⁾ mit, daß wir durch Behandlung von blauem Ultramarin mit Äthylenchlorhydrin rosa gefärbte und rein weiße Körper erhielten. Das Verschwinden der blauen Farbe wird durch die sehr weitgehende Abspaltung von Alkali verursacht, das durch vom Äthylenchlorhydrin abgegebenen Chlorwasserstoff dem blauen Ultramarin entzogen wird. Diese Beobachtungen haben uns veranlaßt, die Bedeutung des Alkalis für die Ultramarinfarbe eingehender zu untersuchen.

Läßt man siedendes Äthylenchlorhydrin 30 Stunden auf blaues Ultramarin einwirken, so verschwindet allmählich die blaue Farbe. Man bekommt so bei einem Ausgangsultramarin, der 7,9% Schwefel und 15,7% Natrium enthält, ein rein weißes Produkt, während ein anderes Ausgangsultramarin mit 11,4% Schwefel und 14,8% Natrium unter gleichen Bedingungen einen zart rosa gefärbten Körper liefert.²⁾ Im folgenden haben wir uns nur mit dem erstgenannten befaßt, da wir mit diesem Ausgangsultramarin auch viele andere Untersuchungen vorgenommen haben.

Durch die Behandlung mit Äthylenchlorhydrin wird dem Ultramarin nicht alles Alkali entzogen, sondern es bleibt ein Rest von 1,5% Natrium zurück, der auch bei 150stündigem Sieden nicht abgespalten wird. Bei dieser weitgehenden Alkalientziehung verschwindet außer der blauen Farbe auch die kristalline Struktur des Ultramarins; denn das Röntgenbild³⁾ zeigt kaum noch Linien des Ultramarinalgitters.⁴⁾ Dagegen bleiben Schwefelgehalt und Reduktionsgrad⁵⁾ des Schwefelanteils praktisch unverändert, da trotz

¹⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Ber. 65 (1932), 250.

²⁾ Eine Einwirkungsdauer von mehr als 100 Stunden führt auch hier zu einem fast weißen Körper.

³⁾ Röntgenstrukturanalyse nach DEBYE-SCHERRER.

⁴⁾ F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. 25 (1929), 320.

⁵⁾ Unter Reduktionsgrad des Schwefelanteils verstehen wir die Menge des monosulfidischen Schwefels im Ultramarin; dieser wird als Schwefelwasserstoff bestimmt, den man mit verdünnter Säure aus Ultramarinen freimacht (Säurezersetzung).

der langen Behandlung mit Äthylenchlorhydrin weder Schwefelverbindungen gasförmig entweichen, noch in die Reaktionsflüssigkeit übergehen. Es ist möglich, daß der im weißen Körper verbliebene Rest von 1,5% Natrium hier die auffällige Stabilität des Schwefelanteils verursacht.¹⁾ Sicher ist jedenfalls, daß nicht der Schwefelanteil allein die Farbe des Ultramarins bedingt; hierzu ist Alkali notwendig²⁾, das der weiße Körper unter verschiedenen Bedingungen wieder aufnehmen kann. Die Alkaliaufnahme erfolgt sowohl beim Schmelzen wie auch beim Kochen mit geeigneten Natriumsalzen. Schmilzt man den weißen Körper z. B. mit Schwefelnatrium, so erhält man eine zart blaue, beim Kochen mit Schwefelnatriumlösung dagegen eine zart grüne Verbindung; wir haben diese Umsetzungen einstweilen nicht weiter verfolgt, da wir unter allen Umständen den ursprünglichen Schwefelanteil des Ultramarins unverändert lassen wollten. Mit Kochsalzlösung ändert der weiße Körper seine Farbe nicht; wir versuchten deshalb, die Natriumaufnahme in alkalisch reagierenden Lösungen zu erreichen. Wird der weiße Körper mit verdünnter Natronlauge gekocht, so färbt er sich gelb; aber auch die Lösung nimmt langsam diese Farbe an, was Zersetzung unter Polysulfidbildung anzeigen. Kocht man dagegen den weißen Körper mit wäßrigen Lösungen von etwa 2% Natriumnitrit, Natriumazid oder tertiärem Natriumphosphat, so färbt er sich ohne Zersetzung gelb; hierbei werden bei sechsständigem Sieden aus der Azidlösung 4,9% Natrium, aus der Phosphatlösung 7,5% Natrium aufgenommen. Eine wesentlich höhere Alkaliaufnahme findet statt, wenn der weiße Körper bei 500° mit der doppelten Menge Natriumnitrat geschmolzen wird. Hierbei nimmt er 12,5% Natrium auf und färbt sich kräftig grüngelb, während der Schwefelgehalt unversehrt bleibt (7,6% Gesamtschwefel, davon 1,17% monosulfidisch). Alle diese gelben und grünen Verbindungen gehen aus dem durch Alkalientziehung entfärbten Ultramarin durch Wiedereinführung von Alkali hervor.

Die Abspaltung von Alkali aus dem blauen Ultramarin geht, wie oben beschrieben, leicht vor sich. Ebenso gelingt es auch, ihn

¹⁾ Weitere Untersuchungen sind im Gange.

²⁾ G. N. LEWIS, M. RANDALL u. F. RUSSEL v. BICHOWSKY, Journ. Am. chem. Soc. 40 (1918), 356, haben gefunden, daß blaue Schwefelfärbungen in wäßrigen Lösungen nur in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkaliionen auftreten, niemals in reinem Wasser.

mit Alkali noch weiter auszufüllen: Schmilzt man nämlich blaues Ultramarin mit der gleichen Menge Natriumformiat, so erhält man ein weißes Ultramarin, das ein farbloses Reduktionsprodukt des Ultramarinblaus darstellt. Dieser weiße Körper¹⁾ hat das Ultramaringitter; er enthält etwa ein Sechstel mehr Natrium, aber dieselbe Menge Schwefel und gibt bei der Säurezerersetzung doppelt so viel Schwefelwasserstoff wie das blaue Ultramarin. Man kann diesem echten weißen Ultramarin seinen Alkalizuwachs wieder entziehen, wobei die blaue Farbe zurückkehrt, durch Behandlung mit heißem Wasser (Hydrolyse), trockenem Chlorwasserstoffgas, Äthylenglydrin, konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig²⁾, kalt gesättigter Borsäurelösung, Wasserstoffperoxyd u. a.; hierbei werden Menge und Reduktionsgrad des Schwefels nur unwesentlich verändert. Es fällt auf, daß schon durch heißes Wasser die Blaufärbung hervorgerufen wird; wir haben uns mit diesem Vorgang eingehender befaßt (vgl. Versuchsteil) und dabei festgestellt, daß auch das gewöhnliche blaue Ultramarin in ähnlicher Weise hydrolysiert wird³⁾; diese Hydrolyse entspricht der Einwirkung einer sehr schwachen Säure. Die hydrolytische Alkaliabspaltung aus dem weißen Formiat-Ultramarin wird durch Ausbildung eines Gleichgewichts begrenzt, das sich zwischen dem Alkali des Ultramarins und dem in der Lösung befindlichen jeweils nach einigen Stunden einstellt. Die hierbei fortlaufend abgespaltenen, sehr geringen Schwefelmengen sind unwesentlich.

Eine Blaufärbung des weißen Formiatultramarins entsteht auch ohne Alkaliabspaltung, wenn man es trocken für sich über 200° erhitzt. Der hierbei entstehende stumpfblaue Körper hat das Ultramaringitter und dieselbe Zusammensetzung wie das weiße Formiat-Ultramarin; bei der Säurezerersetzung zeigt er denselben Reduktionsgrad. Wir können zur Zeit nur angeben, daß diese auffällige Blaufärbung auch im Hochvakuum nach vorheriger vollständiger Trocknung und Entgasung auftritt, also nicht durch äußere Oxydation oder Wasser verursacht werden kann. Wir vermuten, daß es sich hier um einen innermolekularen Zusammenschluß von kleineren zu größeren Polysulfidaggregaten handelt, denen wohl die eigentlich chromophore Eigenschaft zukommt.

¹⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, I. c.

²⁾ K. A. HOFMANN u. W. METZENER, Ber. 38 (1905), 2482, stellten erstmalig die Widerstandsfähigkeit von Ultramarinblau gegen konzentrierte Säuren fest.

³⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 204 (1932), 254.

Auch beim Schmelzen mit Natriumnitrat, z. B. bei 500°, nimmt blaues Ultramarin Alkali auf. Wir haben bereits früher mitgeteilt¹⁾, daß geschmolzener Salpeter Schwefel und Farbe des blauen Ultramarins nicht angreift; auch das Ultramaringitter bleibt vollständig erhalten.²⁾ Wir haben neuerdings festgestellt, daß hierbei außerdem noch eine bedeutende Menge Alkali aufgenommen wird, nämlich ein Sechstel des ursprünglichen Gehalts des blauen Ultramarins, wie dies auch bei der Bildung des weißen Formiat-Ultramarins geschieht. Bei letzterem ist diese Alkaliaufnahme leicht zu erklären, weil die gleichzeitige Reduktion des Schwefelanteils den monosulfidischen Schwefel verdoppelt und damit vermehrte Bindungsmöglichkeit für Alkali schafft. Dagegen bleibt bei der Salpeterschmelze der Reduktionsgrad des Schwefels vom blauen Ultramarin so gut wie unverändert; demnach müssen wir nach unseren bisherigen Ergebnissen annehmen, daß das aus dem Salpeter aufgenommene Natrium hier wahrscheinlich nicht chemisch gebunden ist, was wir noch näher untersuchen werden.

Aus allen unseren bisherigen Ergebnissen geht hervor, daß das Alkali des blauen Ultramarins im Gegensatz zu seinem Schwefel sehr beweglich ist.³⁾ Für die Erhaltung der blauen Farbe und der kristallinen Struktur ist es unentbehrlich.

Versuche

Ausgangsmaterial: Handelsübliches blaues Ultramarin⁴⁾ wurde durch Auswaschen von beigemengtem Natriumsulfat und ähnlichem befreit; es enthielt dann 36,9% SiO₂; 30,6% Al₂O₃; 15,7% Na und 7,9% S. Es war praktisch frei von Eisen.

A. Darstellung des weißen Äthylenchlorhydrinkörpers: 10 bis 15 g blaues Ultramarin werden mit mindestens 500 cm³ wasserfreiem Äthylenchlorhydrin⁵⁾ 30 Stunden unter Rückflußkühlung im Sieden gehalten. Nach Bedarf gießt man die durch Verharzung sich langsam dunkel färbende Flüssigkeit ab und füllt frisches Äthylenchlorhydrin nach. Nach vollständiger Wei-

¹⁾ K. LESCHEWSKI u. H. Möller, *I. c.*

²⁾ Die auffällige Beständigkeit gegen geschmolzenen Alkalialpeter ist nach unseren Erfahrungen mit das beste Kriterium für echtes blaues Ultramarin.

³⁾ Ähnlich wie bei den Sulfidpermutiten von E. GRUNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **204** (1932), 247.

⁴⁾ Den Ver. Ultramarinfabriken A. G. vormals LEVERKUS, ZELTNER & Co., Köln, danken wir für die Überlassung wertvollen Materials.

⁵⁾ α-Monochlorhydrin und ähnliche chlorwasserstoffabgebende organische Verbindungen, ferner trockenes Chlorwasserstoffgas in höher siedenden Alkoholen [vgl. *Naturwiss.* **19** (1931), 771] haben wir nicht mehr verwendet, weil diese auf blaues Ultramarin genau so einwirken wie Äthylenchlorhydrin; letzteres hat sich wegen seiner sehr geringen Verharzung am besten bewährt.

färbung wird filtriert, das gebildete Kochsalz mit warmem Wasser vollständig ausgewaschen und mit Alkohol-Äther getrocknet.

Während der Darstellung entweichen dauernd Äthylenoxyd und Chlorwasserstoff, dagegen keine Schwefelverbindungen. Im Filtrat waren nach beendeter Darstellung Schwefel oder Schwefelverbindungen nicht vorhanden; dies wurde mit dem Verfahren von J. SIELISCH und R. SANDKE¹⁾ nachgewiesen.

Analyse: 41,8% SiO₂; 35,1% Al₂O₃; 1,5% Na; 8,6% S.

Säurezerersetzung: Blaues Ultramarin hat 0,92% monosulfidischen S; der weiße Körper hat 1,37% monosulfidischen S.

Zersetzt wird mit verdünnter Schwefelsäure im strömenden, reinen Stickstoff²⁾, der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in 0,1 n-Jodlösung geleitet; die Abwesenheit von Schwefeldioxyd ist Bedingung.

B. Darstellung des grüngelben Körpers: 1 Teil weißer Äthylenchlorhydrinkörper wird mit 2 Teilen trockenem Natronalpeter gemischt und die Mischung 5 Stunden im bedeckten Glas auf 500° erhitzt. Die Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen, filtriert und reichlich ausgewaschen.

Analyse: 37,4% SiO₂; 32,5% Al₂O₃; 14,0% Na; 7,5% S.

Säurezerersetzung: 1,17% monosulfidischer Schwefel.

C. Darstellung eines gelben Körpers: 3 g weißer Äthylenchlorhydrinkörper werden mit 300 cm³ 2%iger Natriumazidlösung 6 Stunden im Sieden erhalten, wobei entsprechend Wasser nachgefüllt wird. Darauf wird filtriert und gut ausgewaschen.

Analyse: 39,3% SiO₂; 30,8% Al₂O₃; 6,4% Na; 7,5% S.

D. Darstellung des weißen Formiat-Ultramarins: 1 Teil blaues Ultramarin wird mit 1 Teil Natriumformiat bei 350—400° etwa 10 Minuten erhitzt; die schaumig erstarrte, grauweiße Masse wird zerkleinert und sofort mit lauwarmem Wasser ausgewaschen. Das feuchte Produkt sieht grünstichig aus. Das Auswaschen wird abgebrochen, sobald sich ein bläulicher Farbton zeigt (Beginn der Hydrolyse). Das trockene Produkt lässt sich nur sehr schwer mit ganz weißer Farbe gewinnen. Die Trocknung mit Phosphorpentoxyd darf zunächst nicht bei höherer Temperatur erfolgen, da sonst leicht Blaufärbung auftritt.

E. Hydrolyse des weißen Formiat-Ultramarins: Für die Hydrolysenversuche benutzten wir ein blaues Ausgangs-Ultramarin, das zwecks Entfernung von beigemischem Natriumsulfat erschöpfend ausgewaschen und darauf über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrocknet war.

Analysen:

Blaues Ultramarin 35,9% SiO₂; 30,6% Al₂O₃; 15,0% Na; 7,8% S
Weißes Formiat-Ultramarin 36,4% SiO₂; 29,8% Al₂O₃; 17,7% Na; 7,6% S

Die Versuchen gingen im reinen Stickstoff, unter Rührung und Konstanthaltung des Wasservolumens vor sich. Hierfür wurde ein Kolben mit 3 Hälften verwendet, deren mittlerer den mit Quecksilberdichtung versehenen Rührer

¹⁾ J. SIELISCH u. R. SANDKE, Z. angew. Chemie 45 (1932), 130. Herrn Dr. SIELISCH sind wir für Überlassung seiner Apparatur zu besonderem Dank verpflichtet.

²⁾ Reinstes Glühlampenstickstoff mit über 99,9% N.

trug; durch den 2. Hals strömte langsam reiner Stickstoff ein. Dieser verließ den Kolben wieder durch den 3. Hals und einen Rückflußkühler (zur Kondensation mitgeführten Wasserdampfes), hinter den noch eine Vorlage mit alkalischem Hypobromit zum Auffangen gasförmiger Schwefelverbindungen geschaltet war.

Die anfängliche Ultramarineinwaage betrug 5 g, die mit 1000 cm³ ausgekochtem destillierten Wasser versetzt wurden. Nach dieser Beschickung wurde der Dreihalskolben im siedenden Wasserbad so erhitzt, daß das Hydrolysegemisch ständig die Wasserbadtemperatur behielt.

Wir stellten zuerst fest, daß für jede Einzelhydrolyse eine Versuchsdauer von 3 Stunden genügte. Danach fand infolge der Ausbildung eines Gleichgewichts keine Alkaliabspaltung mehr statt.

Aus 1 g weißem Formiat-Ultramarin wurden abgespalten:

Nach 1 Stunde	11,5 mg Na (Titration)
„ 2 Stunden	15,3 mg Na
„ 4 „	16,8 mg Na
„ 6 „	16,8 mg Na.

Nach dreistündiger Versuchsdauer wurde erkalten gelassen und abfiltriert. Aus dem alkalischen Filtrat wurde Na gewichts- und maßanalytisch (Methylrot) bestimmt. Das Natrium lag größtenteils als Ätznatron vor, zu geringem Teil als Sulfid und spurenweise als Thiosulfat; gewichtsanalytisch wurde der Schwefel aus diesen nach Oxydation zu Sulfat bestimmt. Der im Stickstoff spurenweise mitgeführte Schwefelwasserstoff wurde aus der Hypobromitvorlage ebenfalls als Sulfat bestimmt. Das jedesmal auf dem Filter verbliebene Ultramarin wurde getrocknet, neu eingewogen und mit der dem Ausgangsverhältnis entsprechenden Wassermenge wieder unter gleichen Bedingungen hydrolysiert. Auf diese Weise war jede Ausgangssubstanz im ganzen 15 Stunden lang der Hydrolyse unterworfen.

Bei der Hydrolyse abgespaltene Na- und S-Mengen
(in Milligramm pro 1 g Ultramarinsubstanz)

	Natrium		Schwefel	
	gewogen	titriert	in der Flüssigkeit	im Abgas
Weißes Formiat-Ultramarin				
I	14,5	13,8	1,35	—
II	8,35	9,48	1,80	—
(je 3 Stunden) III	6,85	7,26	1,60	0,49
IV	6,83	6,15	1,42	0,65
V	4,47	4,66	1,81	0,17
In 15 Stunden	41,00	41,35	7,98	
Ultramarinblau				
I	9,91	8,1	2,04	1,29
II	5,79	7,5	2,1	2,06
(je 3 Stunden) III	5,92	6,12	1,73	1,45
IV	6,8	5,95	1,66	1,17
V	4,85	5,58	1,52	1,39
In 15 Stunden	33,27	33,25	9,05	7,36

Die Hellblaufärbung des weißen Formiat-Ultramarins tritt schon nach 1 Stunde auf und vertieft sich im weiteren Verlauf der Hydrolyse. Die Reduktionsgrade des blauen und des weißen Formiat-Ultramarins werden durch die Hydrolyse nicht verändert. Die Tabellenwerte zeigen, daß beide Ultramarine merklich Alkali abspalten, und zwar Formiatweiß entsprechend seinem Zuwachs erheblich mehr als blaues Ultramarin, besonders in den ersten beiden Zeitabschnitten. Dadurch, daß schon gewöhnliches blaues Ultramarin bei der Hydrolyse Alkali abgibt, verliert der gleiche Vorgang beim Formiatweiß leider an Deutlichkeit. Die aus beiden Körpern fast in gleichen Brägen und Zeiten herausgelösten Schwefelmengen beweisen, daß neben der beim Formiatweiß erwarteten Alkaliabspaltung noch eine andere herläuft. Diese erfolgt bei blauem und weißem Formiat-Ultramarin von Anfang an gleichmäßig, was aber in der Tabelle erst vom Abschnitt IV ab sichtbar wird, und sie erklärt sich daraus, daß das Wasser bei beiden Vorgängen wie eine sehr schwache Säure wirkt und deswegen eine langsame Zersetzung hervorruft. Hieraus sind auch die geringen Mengen SiO_2 und Al_2O_3 zu erklären, die regelmäßig bei den gewichtsanalytischen Natriumbestimmungen auftraten.

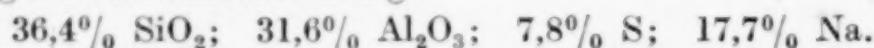
F. Natriumabspaltung aus weißem Formiat-Ultramarin mit Chlorwasserstoff. Im Zusammenhang mit den vorstehenden Hydrolyseversuchen haben wir die Alkaliabspaltung auch unter Ausschluß von Wasser vorgenommen. Diese geht z. B. leicht vor sich, wenn man weißes Ultramarin mit siedendem Äthylchlorhydrin behandelt. Nach wenigen Minuten tritt die Blaufärbung auf, die aber bei länger fortgesetzter Behandlung wieder verschwindet, weil die fortschreitende Entziehung von Natrium auch hier schließlich zu einem weißen Körper führt (vgl. A.).

Deutlicher wird das Wiederauftreten der blauen Farbe, wenn man trockenes Chlorwasserstoffgas über das weiße Formiat-Ultramarin überleitet. Letzteres wurde hierfür besonders getrocknet (über Phosphorpentoxid, mehrfach mit wasserfreiem Methanol, wasserfreiem Benzol, schließlich 3 Stunden bis 150° im Hochvakuum). Der verwendete Chlorwasserstoff war absolut trocken und frei von Sauerstoff. Bei Zimmertemperatur verändert Chlorwasserstoff das weiße Formiat-Ultramarin auch bei stundenlanger Einwirkung nicht; dagegen tritt bei 100° (Wasserbad) schon nach wenigen Minuten kräftige Blaufärbung auf. Aus 1 g des so erhaltenen blauen Körpers, der vom adsorbierten Chlorwasserstoff befreit war, wurden 62,9 mg NaCl ausgewaschen, entsprechend 24,8 mg Natrium (gewogen 76,4 mg Natriumsulfat). Der Natriumzuwachs des weißen Formiat-Ultramarins betrug ursprünglich 26,7 mg Natrium. Durch die Alkaliabspaltung wird der Reduktionsgrad nicht verändert.

Im Zusammenhang hiermit ist zu berichten, daß ein mit Wasserstoff weit reduziertes, sehr hellblaues Ultramarin, das in der folgenden Mitteilung beschrieben wird, unter gleichen Bedingungen seine Farbe nicht ändert.¹⁾ Hieraus geht hervor, daß die Rückbildung der blauen Farbe im weißen Formiat-Ultramarin nur durch die Alkaliabspaltung mittels Chlorwasserstoff verursacht wird.

¹⁾ Wir bemerken, daß auch gewöhnliches blaues Ultramarin im Chlorwasserstoff unter gleichen Bedingungen etwas Alkali abgibt (9,5 mg Natrium für 1 g Ultramarin), ohne seine Farbe zu ändern.

G. Blaues Ultramarin in der Natronsalpeterschmelze: 2 g blaues Ultramarin werden mit 4 g Natronsalpeter gemischt und 5 Stunden im bedeckten Glas auf 500° erhitzt. Das Schmelzprodukt wird mit viel kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Nitratreaktion ausgewaschen. Das zurückgebliebene, über Phosphorpentoxyd getrocknete, blaue Ultramarin war äußerlich unverändert und hatte folgende Zusammensetzung:



Der Reduktionsgrad blieb so gut wie unverändert (1,17% monosulfidischer Schwefel).

Zusammenfassung

1. Man kann blauem Ultramarin mit siedendem Äthylenchlorhydrin durch Chlorwasserstoffeinwirkung fast sein ganzes Alkali entziehen. Hierbei gehen Farbe und kristalline Struktur verloren; hingegen bleibt der Schwefelanteil unversehrt.

2. Der nach 1. erhaltene weiße Körper nimmt bei Umsetzungen mit geeigneten Natriumverbindungen in Lösung oder Schmelze Natrium wieder auf, wobei er sich gelb oder gelbgrün färbt. Wieder bleibt der Schwefelanteil unversehrt; die kristalline Struktur wird nicht zurückgebildet.

3. In schmelzendem Natriumformiat verliert Ultramarinblau seine Farbe unter Aufnahme von Natrium und Reduktion seines Schwefelanteils. Die kristalline Struktur bleibt erhalten.

4. Das nach 3. erhaltene weiße Formiat-Ultramarin wird wieder blau, wenn man ihm Alkali durch Wasser (Hydrolyse) oder durch saure Einflüsse (z. B. mit Chlorwasserstoffgas bei 100°) entzieht. Dieselbe Blaufärbung tritt auch ohne Alkaliabspaltung bei trockenem Erhitzen oberhalb 200° auf.

5. Aus geschmolzenem Natronsalpeter nimmt blaues Ultramarin bei 500° Alkali auf, ohne seine Farbe und seine kristalline Struktur zu verlieren. Schwefelmenge und Reduktionsgrad des Schwefelanteils bleiben unverändert; es findet keine Oxydation statt.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin sprechen wir für die Überlassung von Mitteln unseren verbindlichsten Dank aus.

Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1932.

Oxydation und Reduktion von Ultramarin

Von KURT LESCHEWSKI und HEINZ MÖLLER

Mit 4 Figuren im Text

In der vorstehenden Mitteilung beschrieben wir u. a. ein weißes Ultramarin, das wir durch Reduktion von Ultramarinblau mit Natriumformiat herstellten; hierbei wurde eine beträchtliche Alkalimenge aufgenommen. Im Anschluß daran haben wir die Reduktionswirkung von gasförmigem Wasserstoff auf blaues Ultramarin ausführlicher untersucht, um auf diesem Wege — also ohne Veränderung des Alkaligehaltes — weitere Aufschlüsse über die Natur des Schwefelanteiles und seinen Einfluß auf die Ultramarinfarbe zu erhalten. Im Verlauf dieser Arbeiten haben wir auch die Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf Ultramarin genauer studiert.¹⁾

Wir stellten zuerst fest, daß Wasserstoff vorzüglich bei 400° auf blaues Ultramarin sichtbar einwirkt; denn es entsteht hierbei ein nur noch schwach hellblau gefärbtes Produkt, welches das bekannte Ultramaringitter besitzt.²⁾ Durch diese Wasserstoffbehandlung geht kein Alkali und nur sehr wenig Schwefel verloren, aber der Reduktionsgrad³⁾ des Schwefelanteils wird bedeutend erhöht: Bei 7,8% Gesamtschwefel steigt der Gehalt an monosulfidischem Schwefel von 0,9% auf 6%. Unter sonst gleichen Bedingungen geht bei Temperaturen über 400° weder weitere Aufhellung noch weitere Reduktion vor sich; dagegen wird im Gas mehr Schwefel fortgeführt, und die erhaltenen Produkte werden wieder etwas stärker blau. Wir haben uns vorwiegend mit dem bei 400° erhaltenen hellblauen Ultramarin befaßt, weil es am hellsten gefärbt ist und so gut wie keinen Schwefel verloren hat.⁴⁾ Es gelang bisher noch nicht, diesen Körper so weit zu reduzieren, daß er nur noch monosulfidischen Schwefel enthält; wir nehmen an, daß in diesem Falle eine rein weiße Verbindung ent-

¹⁾ Vgl. hierzu W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 169.

²⁾ F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. **25** (1929), 320.

³⁾ Vgl. vorstehende Mitteilung.

⁴⁾ Vgl. die Kurven im Versuchsteil.

stehen würde. Das hellblaue Ultramarin färbt sich bei trockenem Erhitzen an der Luft, sowie bei 500° im Hochvakuum genau so kräftig blau wie das früher beschriebene „Ultramarinblau 2“¹⁾), ohne den Reduktionsgrad seines Schwefelanteils wesentlich zu ändern und ohne Alkali abzuspalten. Erhitzt man dagegen das hellblaue Ultramarin im Sauerstoff, so färbt es sich schnell dunkelblau, wobei der Reduktionsgrad wieder bedeutend herabgesetzt wird.

Anschließend hieran untersuchten wir auch die Einwirkung von Sauerstoff auf blaues Ultramarin und stellten fest, daß bei 500° Schwefel nur spurenweise abgespalten wird, während der Reduktionsgrad des Schwefelanteiles sinkt (auf 0,44%; vorher 0,92% monosulfidischer Schwefel); das Ultramarinalgitter bleibt unverändert. Wir weisen an dieser Stelle auf die auffallend große Beständigkeit des Ultramarins gegen Sauerstoff hin: Wenn auch der Schwefelanteil in sich oxydiert wird, so bleiben doch Farbe und Struktur erhalten. Die gleiche Beständigkeit zeigt das Ultramarin im geschmolzenen Natronsalpeter²⁾; hierbei bleibt der Schwefelanteil so gut wie unverändert, dagegen wird reichlich Alkali aufgenommen.

Nachdem wir die Einwirkung von Wasserstoff und von Sauerstoff auf blaues Ultramarin näher untersucht hatten, gingen wir unter Anwendung der hierbei gewonnenen Erfahrungen dazu über, nachzuweisen, ob im Ultramarin Sauerstoff an Schwefel gebunden vorliege.³⁾ Wenn dies zutraf, so war bei der vorzunehmenden Wasserstoffbehandlung Wasserbildung zu erwarten. Andererseits vermuteten wir ebenfalls Wasserbildung bei der Sauerstoffbehandlung des hellblauen Reduktionsproduktes, das wir oben beschrieben haben. Tatsächlich haben wir bei erschöpfender Behandlung in beiden Fällen die erwartete Wasserbildung bei 400° erhalten. Hieraus geht zunächst hervor, daß der Schwefelanteil des Ultramarins sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff binden kann, wobei die blaue Farbe nur in ihrem Helligkeitsgrad verändert wird. Weiter schließen wir, daß der im Schwefelanteil nachgewiesene Sauerstoff für die Blaufärbung des Ultramarins nicht verantwortlich ist, weil das am weitesten reduzierte, hellblaue Ultramarin schon bei trockenem Erhitzen auf 500° im Hochvakuum — also unter vollständigem Aus-

¹⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Ber. 65 (1932), 250.

²⁾ Vgl. die vorstehende Mitteilung.

³⁾ Vgl. L. BOCK, Die Konstitution der Ultramarine (Verlag Vieweg 1924), S. 4ff. und R. HOFFMANN, Ultramarin (1902), 88.

schluß von Sauerstoff — sich rasch und kräftig blau färbt.¹⁾ Die bekannte Bedeutung der Sauerstoffeinwirkung bei der technischen Ultramarinherstellung, vor allem bezüglich der Vertiefung und Leuchtkraft der Farbe, wird durch unsere Versuchsergebnisse nicht berührt, da wir mit fertig gebildetem Ultramarin gearbeitet haben.

Schließlich haben wir noch Wasserstoff bzw. Sauerstoff bei 400° bis 500° auf weiße Ultramarine²⁾ einwirken lassen und dabei folgendes festgestellt: Das alkalireiche weiße Formiat-Ultramarin wird durch Wasserstoff noch weiter reduziert; mit Sauerstoff färbt es sich wieder dunkelblau, wobei ohne Alkaliverlust der Reduktionsgrad des gewöhnlichen blauen Ultramarins wieder erreicht wird. Der fast alkali-freie, weiße Äthylenchlorhydrinkörper bleibt bei Behandlung mit Wasserstoff und Sauerstoff farblos. Ihm wird durch Sauerstoff bis 500° nur wenig Schwefel entzogen, während geschmolzener Natron-salpeter bei derselben Temperatur den Schwefelanteil sogar ganz unverändert läßt²⁾; im ersten Falle sinkt außerdem der Reduktionsgrad etwa auf die Hälfte. Im Wasserstoff gibt der weiße Äthylen-chlorhydrinkörper von 350—500° allmählich mehr als die Hälfte seines ganzen Schwefels ab, während der Reduktionsgrad des jeweils zurückbleibenden Schwefelanteiles bedeutend steigt. Hier fällt auf, daß Schwefelabspaltung und Reduktionsgrad mit wachsender Temperatur geradlinig ansteigen, während man beim gewöhnlichen blauen Ultramarin, das unter gleichen Bedingungen wohl sehr weit reduziert wird, aber viel weniger Schwefel abgibt, ungleichmäßige Kurven erhält. Hieraus geht deutlich hervor, daß der Schwefel des weißen Äthylenchlorhydrinkörpers viel leichter angreifbar und abspaltbar ist als der des blauen Ultramarins: Das Alkali, das dem weißen Äthylenchlorhydrinkörper fehlt, schützt den Schwefelanteil beim blauen Ultramarin.

Versuche

I. Ausgangsmaterial²⁾: Handelsübliches blaues Ultramarin:

36,9% SiO₂; 30,6% Al₂O₃; 15,7% Na; 7,9% S.

Weißes Formiat-Ultramarin:

36,4% SiO₂; 29,8% Al₂O₃; 17,7% Na; 7,6% S.

Weißen Äthylenchlorhydrinkörper:

41,8% SiO₂; 35,1% Al₂O₃; 1,5% Na; 8,6% S.

II. Wasserstoffversuche: Je 3 g blaues Ultramarin wurden im Glasrohr gleichmäßig 5½ Stunden erhitzt, während reiner, absolut trockener Wasser-

¹⁾ Die gleiche Erscheinung zeigt das weiße Formiat-Ultramarin (vgl. die vorstehende Mitteilung).

²⁾ Vgl. die vorstehende Mitteilung.

stoff (etwa 2 Liter 1 Stunde) darüber strömte. Mitgeföhrter Schwefelwasserstoff wurde in 0,1 n-Jodlösung absorbiert und bestimmt.¹⁾

Hellblaues, bei 400° im Wasserstoff gebildetes Ultramarin:

37,0% SiO₂; 31,6% Al₂O₃; 15,6% Na; 7,8% S.

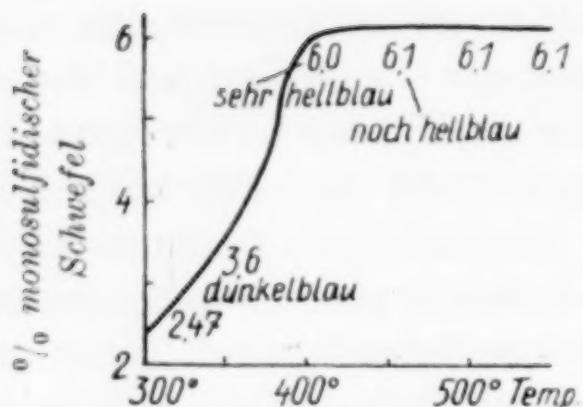


Fig. 1. Reduktionsgrad

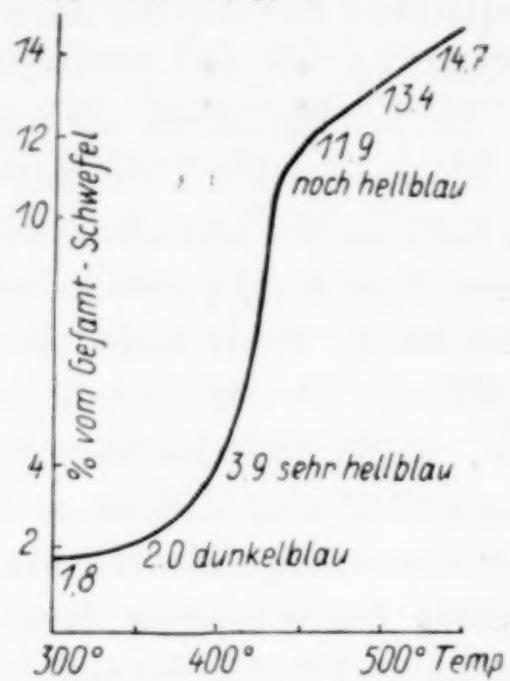


Fig. 2. Schwefelabspaltung
Einwirkung von Wasserstoff auf Ultramarinblau

III. Sauerstoffversuche: Verlauf und Anordnung waren die der Wasserstoffversuche. Das im Gas fortgeföhrte Schwefeldioxyd wurde in Wasserstoffperoxyd und Hypobromit aufgefangen, dann hieraus als Sulfat bestimmt. Aus 6 g Ultramarin wurden in 10 Stunden bei 500° 7,7 mg Schwefel (= 1,6% vom ganzen Schwefelgehalt) abgespalten. Nach dem Versuch enthielt das Ultramarin noch 0,44% monosulfidischen Schwefel (Säurezersetzung).

Dunkelblaues, bei 500° im Sauerstoff gebildetes Ultramarin:

37,5% SiO₂; 31,5% Al₂O₃; 15,4% Na; 7,6% S.

IV. Versuche zum Nachweis der Wasserbildung: Als Ausgangsmaterial verwendeten wir das unter I. angegebene blaue Ultramarin, das wir zur Entfernung von beigemengtem Natriumsulfat besonders weitgehend ausgewaschen hatten:

35,9% SiO₂; 30,6% Al₂O₃; 15,0% Na; 7,8% S.

Verwendet wurden reiner, absolut trockener Sauerstoff und ebensolcher Wasserstoff; bei letzterem stellten wir durch besonderen Leerversuch fest, daß er völlig frei von Sauerstoff war. Das gebildete Wasser wurde zunächst in Vorversuchen mit flüssiger Luft ausgefroren und mit Aluminiumäthylat identifiziert. Bei den folgenden quantitativen Versuchen benutzten wir konstante Chlorcalciumrohre; hinter diesen wurden die im Gas mitgeföhrten Schwefelverbindungen in besonderen Vorlagen (vgl. oben) absorbiert. Durch weitere Vorversuche stellten wir fest, daß Ton, wie er zur Ultramarinfabrikation verwendet wird, und

¹⁾ Durch strömendes Gas wird regelmäßig etwas Jod aus der Vorlage mitgerissen; bei allen Versuchen in strömenden Gasen ist dieses entweichende Jod in einer besonderen Thiosulfatvorlage erfaßt worden.

Natriumsulfat, beide in wasserfreiem Zustand, mit Wasserstoff bei 400° binnen 5 Stunden kein Wasser abgaben.¹⁾

Die Versuche gingen folgendermaßen vor sich: Zunächst wurden 15 g blaues Ultramarin bei 500° im Stickstoff zur Konstanz getrocknet²⁾, unter Stickstoff aufbewahrt³⁾ und darauf viermal 5 Stunden mit Wasserstoff bei 400° behandelt, wobei auf 10 g Einwaage 76 mg Wasser und 32 mg Schwefel abgegeben wurden. Nach dieser 20ständigen Vorbehandlung⁴⁾ war abspaltbarer Sauerstoff oder Schwefel kaum mehr vorhanden. Das hellblaue Wasserstoffprodukt wurde nunmehr 2 Stunden im Hochvakuum bei 500° von adsorbiertem Wasserstoff befreit und war jetzt für die Sauerstoffbehandlung bereit. Bei der nun folgenden Sauerstoffbehandlung (400°), die 10 Stunden dauerte, wurden 41 mg Wasser und 3 mg Schwefel abgegeben; wiederum folgte eine zweistündige Entgasung im Hochvakuum bei 500° . Die anschließende Wasserstoffbehandlung (400°) lieferte 44 mg Wasser und 3 mg Schwefel. Aus den beiden fast gleichen Beträgen von 41 bzw. 44 mg Wasser schließen wir, daß der Schwefelanteil des Ultramarinblaus eine bestimmte Sauerstoffmenge bindet, die durch die äquivalente Wasserstoffmenge ersetzt werden kann. Weitere Untersuchungen — vor allem zur Ableitung molarer Verhältnisse — sind im Gange.

V. Weißes Formiat-Ultramarin im Wasserstoff und Sauerstoff. Weißes Formiat-Ultramarin (vgl. I.) wurde im strömenden Wasserstoff und Sauerstoff erhitzt, wobei die unter II. und III. beschriebenen Versuchsbedingungen zur Anwendung kamen. Bei der Wasserstoffbehandlung bei 450° stieg in 5 Stunden der Reduktionsgrad von 1,9% auf 5,2% monosulfidischen Schwefels. Hierbei tritt ohne Schwefelverlust schwache Hellblaufärbung ein. Bei der Sauerstoffbehandlung (5 Stunden bei 500°) sinkt der Reduktionsgrad von 1,9% auf 0,98% monosulfidischen Schwefel, erreicht also hierin das gewöhnliche blaue Ultramarin, dessen Farbe es auch annimmt. Alkali oder Schwefel werden nicht abgegeben.

VI. Weißer Äthylchlorhydrinkörper im Wasserstoff und Sauerstoff: Der weiße Äthylchlorhydrinkörper (vgl. I.) wurde im strömenden Wasserstoff und Sauerstoff erhitzt, wobei die unter II. und III. beschriebenen Bedingungen wieder verwendet wurden.

Bei 5ständiger Sauerstoffbehandlung ergaben sich für 1 g Einwaage folgende Werte:

Temperatur in $^{\circ}$ C	Abgespaltener Schwefel		Reduktionsgrad ⁶⁾ = % monosulfidischer S
	in mg	in relat. % ⁵⁾	
350	5,8	6,7	0,56
400	6,0	6,9	0,61
450	6,2	7,2	0,60
500	10,6	12,3	0,64

¹⁾ Die verwendeten Supremaxgläser gaben kein Wasser ab; Gummiverbindungen wurden an warmen Apparaturteilen vermieden.

²⁾ Wasserverlust nach 5 Stunden: maximal 4 Gew.-%.

³⁾ Reinstes Glühlampenstickstoff mit über 99,9% N.

⁴⁾ Bereits nach 10 Stunden war die allergrößte Wassermenge abgegeben, so daß die Versuchsdauer im folgenden auf 10 Stunden beschränkt wurde.

⁵⁾ Bezogen auf den gesamten Schwefelgehalt von 8,6% S.

⁶⁾ Vor den Versuchen: 1,37%.

Die Wasserstoffeinwirkung wird in den hierunter folgenden Kurvenbildern gezeigt, aus denen die Werte für je 2 g Einwaage ersichtlich sind:

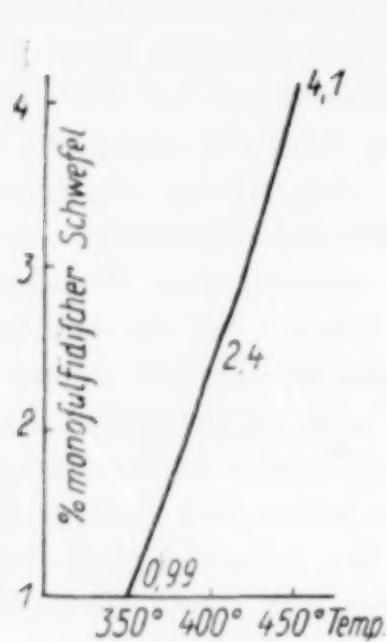


Fig. 3. Reduktionsgrad

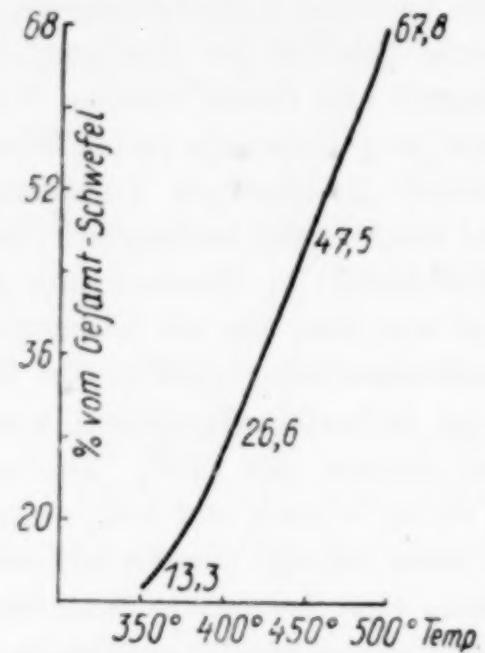


Fig. 4. Schwefelabspaltung

Einwirkung von Wasserstoff
auf den weißen Äthylenchlorhydrinkörper

Zusammenfassung

1. Der Schwefelanteil des blauen Ultramarins ist gegen gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff reaktionsfähig, wobei die blaue Farbe sich nur in ihren Helligkeitsabstufungen ändert. Allgemein wirkt Wasserstoff unter den beschriebenen Bedingungen weit mehr als Sauerstoff. Mit Wasserstoff werden hellblaue, mit Sauerstoff tief dunkelblaue Verbindungen erhalten.

2. Auf den weißen Äthylenchlorhydrinkörper wirkt Wasserstoff ebenfalls viel stärker ein als Sauerstoff. Die durch Wasserstoff verursachte Reduktion und Schwefelabspaltung nehmen — im Gegensatz zum blauen Ultramarin — gleichmäßig stark zu.

3. Vergleicht man die Schwefelmengen miteinander, die aus blauem Ultramarin und dem fast alkalifreien Äthylenchlorhydrinkörper bis 500° mit Wasserstoff abgespalten werden, so sieht man, daß der blaue Ultramarin seinen Schwefel viel fester hält. Dies ist durch die „Schutzwirkung“ zu erklären, welche sein Alkali ausübt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Überlassung von Hochvakuumgeräten unseren ergebenen Dank aus.

Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1932.

Germanium und Gallium aus Germanit

2. Mitteilung

Von RICHARD BERG und WERNER KEIL

Vor einiger Zeit hatte der eine von uns über die Darstellung von Germanium und Gallium aus Germanit berichtet¹⁾, doch war das Verfahren zur Gewinnung des Galliums — im Gegensatz zum Germanium — immer noch recht umständlich, so daß eine Darstellung im großen recht mühevoll ist. Im folgenden soll nun ein Verfahren beschrieben werden, das es gestattet, auch das Gallium auf recht einfache und schnelle Weise quantitativ zu gewinnen. Die Herstellung stützt sich auf die Eigenschaft des Galliumchlorids, in Äther leicht löslich zu sein. Schon SWIFT²⁾ hat darauf hingewiesen, daß sich Gallium von Blei, Mangan, Kupfer, Indium und Aluminium leicht trennen läßt, durch Ausschütteln der salzauren Lösung dieser Elemente mit Äther. Außer Gallium gehen nur noch Eisen und Arsen aus der stark salzauren Lösung des aufgeschlossenen Germanits in den ätherischen Auszug über. Die Trennung von Arsen ist einfach und schon von KRIESEL³⁾ für Germanit beschrieben. Das Arsen kann nämlich nach Abdestillation des Germaniums im Chlorstrom durch Destillation im Schwefeldioxydstrom entfernt werden. Die Trennung von Eisen erfolgt mit Hilfe von Ätzalkalien, in denen Galliumhydroxyd löslich ist.

Experimenteller Teil

50 g feinstgepulverten Germanits werden langsam mit rauchender Salpetersäure übergossen, bis der ganze Germanit zu einem grünlichweißen Pulver aufgeschlossen ist (etwa 300 cm³). Um den Überschuß an Salpetersäure zu entfernen, wird zur Trockne eingedampft und das Germanium in salzsaurer Lösung im Chlorstrom — wie in der ersten Mitteilung beschrieben — abdestilliert. Dann verdrängt man den Chlorstrom erst durch Luft und dann durch Schwefel-

¹⁾ W. KEIL, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 101.

²⁾ E. H. SWIFT, Journ. Am. chem. Soc. **46** (1924), 2375.

³⁾ F. W. KRIESEL, Chem.-Ztg. **48** (1924), 961.

dioxyd und destilliert bis zur Trockne ab, wobei das gesamte Arsen als Trichlorid übergeht. Der Rückstand wird in möglichst heißem Wasser gelöst. Man filtriert von etwas Unlöslichem (wie u. a. Bleisulfat und etyl. unaufgeschlossenem Germanit) ab. Dann versetzt man mit einigen Kubikzentimetern Perhydrol, um das durch die Behandlung mit Schwefeldioxyd entstandene Ferro-eisen wieder in die dreiwertige Oxydationsstufe überzuführen. Die Oxydation des Eisens hat den Zweck, bei dem nachfolgenden Ausschütteln mit Äther die Vollständigkeit der Aufnahme des Galliumchlorids anzuzeigen. Nun versetzt man mit Salzsäure, bis deren Konzentration etwa 20% des gesamten Volumens beträgt, und schüttelt mit Äther aus, solange sich der Äther noch braun bis gelb färbt. Man destilliert den Äther ab, gießt den in heißem Wasser gelösten Rückstand in starke Natronlauge unter lebhaftem Rühren und filtriert von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd ab. Der Eisenhydroxydniederschlag wird wieder in wenig Salzsäure gelöst und abermals mit Natronlauge in starkem Überschuß in der Siedehitze, wie oben, gefällt. Die vereinigten stark alkalischen Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert. Man versetzt mit Ammoniak bis gerade zur alkalischen Reaktion und kocht, bis Lackmuspapier von den Dämpfen nicht mehr gebläut wird. Das ausgeschiedene gallertige Galliumhydroxyd wird dann in etwa 10%iger Natronlauge gelöst. Diese Gallatlösung wird nun der Elektrolyse unterworfen. Als Anode dienen zwei Platinbleche von etwa 20 cm^2 Oberfläche, als Kathode ein Platindraht. Nach 36-stündiger Elektrolyse (4 Volt) bei etwa 15 bis 20° ist das gesamte Gallium abgeschieden. Es wird mit Wasser gewaschen; dann unter verdünnter Salzsäure geschmolzen und in Eiswasser wieder zum Erstarren gebracht. Die Ausbeute betrug 0,37 g, das entspricht einem Gehalt von 0,74% Gallium des verwandten Erzes, bei einem Gehalt an Germanium von 6,8%.¹⁾

Der Otawi-Minen- und Eisenbahngesellschaft möchten wir noch für die Überlassung des Germanits an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

¹⁾ F. W. KRIESEL (l. c.) fand nach seiner Methode für ausgesucht reine Stücke von Germanit 8,7% Ge und 0,76% Ga.

Königsberg, Pr., Chemisches Institut und Pharmakologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1932.

**Über Gleichgewichte
zwischen Metallen und Schlacken im Schmelzfluß. III.**

Das Gleichgewicht $2\text{MnO} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{Mn}$

Von W. KRINGS und E. KEHREN

Mit 2 Figuren im Text

Einleitung

Im Anschluß an die Untersuchungen von W. KRINGS und H. SCHACKMANN¹⁾ ²⁾ über die Gleichgewichte zwischen Metall und Schlacke im Dreistoffsysteem Fe-O-Mn wurden in der vorliegenden Arbeit Versuche über solche Gleichgewichte im Dreistoffsysteem Mn-O-Si angestellt. Die theoretische Grundlage für solche Untersuchungen bildet, wie schon in der oben zitierten Arbeit erwähnt, das Massenwirkungsgesetz mit Einschluß des NERNST'schen Verteilungssatzes. Die Massenwirkungskonstante für das Dreistoffsysteem Mn-O-Si stellt sich dar in der Form

$$\frac{(\text{MnO})^2 \cdot [\text{Si}]}{(\text{SiO}_2) \cdot [\text{Mn}]^2} = K_{\text{Si}, \text{Mn}},$$

wobei die [] Klammern die Konzentrationen in der Metallphase, die () Klammern die Konzentrationen in der Schlackenphase andeuten. Es soll zunächst versucht werden, den Einfluß der aus den Tiegelmaterialien stammenden Beimengungen, die nach Art und Menge wechseln, zu ermitteln, um so einen Schluß auf das von Beimengungen freie, reine Dreistoffsysteem zu ermöglichen. Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit der Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ untersucht. Endlich wurde dann der Schlackenphase FeO bzw. der Metallphase Fe zugesetzt, um den Anschluß an die oben erwähnte Untersuchung von W. KRINGS und H. SCHACKMANN zu finden, auf die im folgenden stets mit dem Vermerk l. c. ¹⁾ und ²⁾ hingewiesen sei.

¹⁾ W. KRINGS u. H. SCHACKMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 99.

²⁾ Ebenda **206** (1932), 337.

Ausgangsmaterialien

Als Mangan wurde ein nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren hergestelltes Produkt von KAHLBAUM (97—98% Mn, Rest Si, SiO_2 und wenig Eisen) verwandt. Silicium wurde in kristallisierter Form (Graphitform) von der Firma MERCK, Darmstadt, geliefert. Für die Einwaagen an Eisen wurde Elektrolyteisen in Form von Feilspänen benutzt. Als Kieselsäure wurde ein äußerst reiner, fein gemahlener, von Herrn Prof. SALMANG, Aachen, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellter Dörentruper Quarzsand (99,85% SiO_2) verwendet. FeO wurde nach einer Vorschrift von H. GRÖBLER¹⁾ aus Fe_2O_3 von MERCK durch Reduktion mit einem $\text{CO}-\text{CO}_2$ -Gemisch (70% CO und 30% CO_2) bei $800 \pm 10^\circ$ hergestellt. Es enthielt, wie l. c.¹⁾, S. 102, erwähnt, stets noch etwas dreiwertiges Eisen. MnO wurde nach mehrfachen Versuchen schließlich auf folgende Weise am reinsten erhalten: „Braunstein, gefällt, schwefelfrei“, der merkliche Mengen Alkali und Essigsäure enthielt, wurde in HCl gelöst, der größte Teil der überschüssigen Säure verkocht, die Lösung in der Siedehitze mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt, der Niederschlag bis zur Cl-Freiheit ausgewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom bei Rotglut reduziert.

Versuchsausführung

Die Ausgangsmaterialien wurden, soweit sie nicht in anderer Form vorlagen (vgl. Ausgangsmaterialien), in gepulverter Form eingewogen, im Porzellanmörser gut durcheinandergemischt und in Schmelztiegel der von TAMMANN angegebenen Form eingefüllt. Bei den anfänglichen Versuchen wurden Schlacken- und Metalleinwaage zunächst einzeln zu einer Ausgangsschlacke bzw. Vorlegierung zusammengeschmolzen, doch erwies sich dies als unnötig. Es kamen Tiegel aus Al_2O_3 , MgO und ZrO_2 zur Verwendung. Sie waren von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt bezogen und sämtlich bei hohen Temperaturen bis zu möglichster Porenfreiheit gebrannt [vgl. l. c.¹⁾, S. 100]. Im übrigen war die Versuchsausführung genau die gleiche wie l. c.¹⁾ S. 100 bereits beschrieben. Die Gleichgewichtstemperatur betrug bei den meisten Versuchen 1500° , in einigen Fällen, außer den Versuchen über Temperaturabhängigkeit, mußte sie wegen des hohen Schmelzpunktes des MnO überschritten werden. Auf eine mikroskopische Untersuchung der erschmolzenen Reguli wurde verzichtet. Bei Si- bzw. SiO_2 -reichen Schmelzen ergab sich

¹⁾ H. GRÖBLER, Stahl und Eisen 87 (1927), 1984.

eine gewisse Behinderung durch den bei der Versuchstemperatur schon beträchtlichen Dampfdruck des Siliciums, selbst in der verhältnismäßig verdünnten Lösung, bei höherer Temperatur auch bereits des Mangans. Die dadurch bedingte merkliche Verdampfung ergab eine starke Rauchentwicklung und erschwerte somit die optische Temperaturmessung. Durch passende Regulierung des Stickstoffstromes und Wegblasen des Rauches ließen sich jedoch wenigstens zeitweise brauchbare Temperaturmessungen durchführen. Um Sicherheit über die erfolgte Gleichgewichtseinstellung zu haben, wurde das Gleichgewicht meist in paarweisen Versuchen von beiden Seiten eingegabelt.

Analysenmethoden

Die erhaltenen Reguli des reinen Systems waren meist so spröde, daß sie oft schon beim Erkalten oder aber bei einem leichten Hammerschlag in kleinere Stücke zersprangen. Sie wurden im Stahlmörser gepulvert, gesiebt und analysiert. Bis zu einem Siliciumgehalt von etwa 12% lösten sie sich in konzentrierter HCl mit einem kleinen Zusatz von konzentrierter HNO_3 , bei höheren Siliciumgehalten mußten sie durch eine oxydierende Schmelze (2 g KNO_3 und 9 g NaOH auf 0,5 g Metall) aufgeschlossen werden. Die abgeschiedene Kieselsäure wurde abfiltriert, geblüht, gewogen, durch Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure auf ihre Reinheit geprüft und so der Siliciumgehalt des Metalls ermittelt. Mangan wurde nach VOLHARD-WOLFF titriert. Es ergab sich dabei, daß die Summe $\text{Mn} + \text{Si}$ nicht 100% erreichte, sondern nur etwa 96—97%. Da das Mangan als technisches Produkt etwas Eisen enthielt, wurde der Eisengehalt der erschmolzenen Reguli des reinen Systems mit Permanganat titriert, um den Fehlbetrag zu ermitteln. Es zeigte sich jedoch, daß die Reguli im Mittel nur rund 1,5% Eisen enthielten, so daß der niedrige Mangangehalt wohl dadurch bedingt ist, daß die VOLHARD-WOLFF'sche Titration bei hohen Mangangehalten zu niedrige Resultate ergibt. Diese Annahme wurde bestätigt durch die mehrfache gravimetrische Bestimmung des Mangans als Mn_3O_4 , bei der die Analyse des Metalls, unter Berücksichtigung von 1,5% Eisen, stets 100% erreichte. Es wurde deshalb später auf die Titration des Mangans verzichtet, der Siliciumgehalt des Metalls bestimmt, die Summe $\text{Mn} + \text{Si} = 98,5\%$ gesetzt und auf 100% umgerechnet. Bei den Schmelzen mit Fe- bzw. FeO -Zusatz wurde Silicium bestimmt, Eisen mit Permanganat titriert und Mangan als Differenz von 100% angenommen. Auch hier wurden mehrere gravimetrische

Kontrollbestimmungen vorgenommen, die stets gute Übereinstimmung ergaben. Die Reguli wurden mit wachsendem Eisengehalt immer zäher und schwerer löslich in Säuren.

Die Schlacken mit geringem SiO_2 - und Al_2O_3 - bzw. ZrO_2 -Gehalt lösten sich in Salzsäure, während stark saure Schlacken oder solche mit hohem Gehalt an aufgenommenem Tiegelmaterial mit Kalium-Natriumkarbonat aufgeschlossen werden mußten. Die Anwesenheit von MgO begünstigte die Auflösung in Säuren, falls der SiO_2 -Gehalt der Schlacke nicht zu hoch war. Die Kieselsäure wurde in der üblichen Form bestimmt, das Filtrat in einen Meßkolben von 250 cm^3 gegeben und davon aliquote Teile zur Analyse verwandt. MnO wurde titrimetrisch nach VOLHARD-WOLFF bestimmt, Al_2O_3 nach der Acetatmethode. Um den ZrO_2 -Gehalt der Schlacke zu ermitteln, wurde eine bei A. CLASSEN¹⁾ angegebene Methode benutzt. Bei den Schmelzen mit Fe- bzw. FeO -Zusatz war der FeO -Gehalt der Schlacken durchweg so gering, daß die kolorimetrische Bestimmung sich als die zweckmäßigste erwies, die in der üblichen Weise mit Rhodanid durchgeführt wurde. Die Schlacken mit einem SiO_2 -Gehalt von mehr als 25% erstarrten glasig (vgl. I. c.²⁾, S. 340). Bei Verwendung von ZrO_2 -Tiegeln erstarrten übrigens die Schlacken erst bei SiO_2 -Gehalten von über 35% glasig.

Berechnungsmethoden

Bei der Berechnung der Konstanten $K_{\text{Si},\text{Mn}}$ aus den Analysendaten ist verschiedenes zu beachten. Grundsätzlich sollten ja einer derartigen Massenwirkungsgesetzkonstanten die Molenbrüche zugrunde gelegt werden, doch wird sich dies, zumal bei komplizierter zusammengesetzten Schlacken, d. h. also besonders bei Zusätzen zu den einfachen Systemen, nicht durchführen lassen, weil vorläufig noch keine Klarheit über die Molekulargröße der Schlackenkomponenten besteht. Es wird daher im folgenden nur mit Gewichtsprozenten gerechnet werden. Eine weitere Erschwerung ergibt sich dadurch, daß bei den Schmelzversuchen wechselnde Mengen des Tiegelmaterials aufgenommen wurden. Bei Konstanten von der Art der I. c. behandelten $K_{\text{Mn}} = \frac{[\text{Mn}] \cdot (\text{FeO})}{[\text{Fe}] \cdot (\text{MnO})}$, bei denen sämtliche Konzentrationsgrößen in der gleichen Potenz auftreten, ist es für den Zahlenwert der Konstanten unwesentlich, ob die bestimmenden

¹⁾ A. CLASSEN, Ausgew. Methoden d. analyt. Chem. 1 (1901), 739.

Größen, z. B. MnO und FeO, zusammen 100% ausmachen oder ob ihnen beliebige Mengen Verdünnungsmittel zugemischt sind. Nicht aber ist dies der Fall bei der hier zu besprechenden Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})^2 \cdot [\text{Si}]}{(\text{SiO}_2) \cdot [\text{Mn}]^2}$, bei der die Größen MnO und SiO₂ bzw. Mn und Si mit verschiedener Potenz auftreten. Bei gleichem Verhältnis von MnO zu SiO₂, sowie von Mn zu Si, ist die Größe der Konstanten trotzdem von der Menge des Verdünnungsmittels in Schlacken- oder Metallphase abhängig. Um hier eine einheitliche Betrachtung zu ermöglichen, wurden stets die bestimmenden Bestandteile so umgerechnet, daß $\text{MnO} + \text{SiO}_2 = 100\%$ und $\text{Mn} + \text{Si} = 100\%$ war. Die systematische Abweichung der so berechneten Größen $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ von der Konstanz werden nunmehr eine reale und nicht nur eine rechnerische Bedeutung haben.

Unter Annahme der einfachen Molekulargröße von MnO, SiO₂, Mn und Si ist übrigens die Umrechnung in die aus den Molenbrüchen gebildete Konstante durch einfache Multiplikation mit einem aus den Molekulargewichten gebildeten Faktor $\left(\frac{54,93^2 \cdot 60,06}{28,06 \cdot 70,93^2} = 1,28 \right)$ zu erreichen.

Bei einigen besonders SiO₂-reichen Schmelzen setzten sich Schlacke und Metall wegen der großen Zähigkeit und des gleichzeitig geringen Unterschiedes der spezifischen Gewichte von Schlacke und siliciumreichem Regulus nicht vollständig ab. Außer einem ziemlich beträchtlichen, in einem Falle sogar auf der Schlacke schwimmenden Regulus war ein Teil des Metalls in Form kleiner Tröpfchen in der Schlacke suspendiert. Bei der Sprödigkeit dieser Metallpartikelchen mischten sie sich beim Zerkleinern als vollkommen gleichartiges Pulver unter die Schlacke und ließen sich davon auf mechanischem Wege nicht trennen. Bei der Analyse ergab sich dann natürlich, wenn man den Mangan- bzw. Siliciumgehalt auf MnO bzw. SiO₂ umrechnete, eine 100% erheblich übersteigende Analysensumme. Nach den Methoden der indirekten Analyse wurde dieser Überschuß unter Annahme gleicher Zusammensetzung des abgesetzten Regulus und der suspendierten Teilchen auf die wahre Analyse der Schlacke umgerechnet. Die derart umgerechneten Analysendaten sind in der Tabelle 1 und 2 mit *) bezeichnet. Sie sind, wie allgemein die indirekten Analysen, nicht von derselben Genauigkeit wie die direkten Analysen, jedoch für unsere Überlegungen durchaus zu verwerten.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1—4 zusammengefaßt. Tabelle 1 enthält die Versuche bei 1500° bei Verwendung verschiedener Tiegelmaterialien, Tabelle 2 einige Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$, Tabelle 3 Versuche mit MnO-reichen Schlacken, die wegen des hohen Schmelzpunktes des MnO bei 1560 — 1600° ausgeführt werden mußten, Tabelle 4 endlich Versuche über den Einfluß eines Zusatzes von FeO bzw. Fe zur Schlacke oder zum Metall. Die Aufnahme von Tiegelmaterial durch die geschmolzene Schlacke ist im allgemeinen recht beträchtlich, stärker als in den Versuchen über das Dreistoffsystem Fe—O—Mn (l. c.). Sie liegt in folgenden Grenzen: Bei Al_2O_3 $3,2$ — 70% , MgO $5,8$ — $32,0\%$, ZrO_2 $2,3$ — $35,7\%$. Demnach erscheint MgO am günstigsten als Tiegelmaterial, es ist aber nur bei ganz basischen MnO-reichen Schlacken zu verwenden. Außerdem ist, wie später ausgeführt wird, das MgO nicht ohne Einfluß auf das Gleichgewicht. ZrO_2 -Tiegel erwiesen sich danach am günstigsten, standen aber erst gegen Ende der Arbeit zur Verfügung.

Zunächst sei Tabelle 1 einer näheren Betrachtung unterzogen. Die Schmelzen sind nach steigendem Siliciumgehalt des Regulus geordnet. Ersichtlich schwanken die Werte für die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ recht beträchtlich, doch sind bis zu etwa 20% Silicium im Regulus die Schwankungen nicht irgendwie gesetzmäßig. Über 20% Silicium im Regulus, entsprechend etwa 55% SiO_2 in der Schlacke, ist dagegen ein Absinken der Konstanten zu niedrigeren Werten ganz klar erkennbar. Zur Mittelwertbildung der Konstanten sind die Schmelzen in Tabelle 1 mit Siliciumgehalten im Regulus bis zu etwa 20% und die Schmelzen aus Tabelle 3 nach einer Umrechnung auf 1500° (vgl. später) benutzt worden. Es ergibt sich dabei als Mittelwert $K_{\text{Si}, \text{Mn}} = 0,113$ mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,025$.

Um die Schmelzen mit hohen MnO-Gehalten, die erst bei 1560 bis 1600° schmolzen, auf 1500° umzurechnen, muß zunächst die Temperaturabhängigkeit behandelt werden. Tabelle 2 enthält die entsprechenden Versuche. Die jeweils zusammenhängenden Versuche 68—70 und 32 und 50 lassen eine geringe Zunahme der Konstanten mit steigender Temperatur erkennen, die durch die beiden einzelnen Versuche 63 und 51 bestätigt wird. Die Ermittlung der Wärmetonung aus der Temperaturabhängigkeit kann nicht sehr genau sein, weil die Veränderung der Konstanten ungefähr innerhalb der Fehlergrenze liegt. Legen wir für 1500° den einigermaßen sichereren

Mittelwert 0,113 und für 1660° den aus den Versuchen 50 und 70 sich ergebenden Mittelwert 0,164 zugrunde, so errechnet sich nach der Reaktionsisochore für die Reaktion $2\text{MnO} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{Mn}$ eine Wärmetonung von $+14,3$ Cal., ein Wert, der sehr befriedigend mit den neueren Messungen der Verbrennungswärmen von W. A. ROTH¹⁾ übereinstimmt. Er fand für die Verbrennungswärme von MnO $96,5 \pm 0,7$ Cal., für die von SiO_2 $204,0 \pm 2,1$ Cal. Daraus errechnet sich für die Wärmetonung der obengenannten Reaktion der Wert $11,0 \pm 3,5$ Cal. Dieser Wert bezieht sich allerdings auf Zimmertemperatur, das hier gefundene Ergebnis dagegen auf etwa 1600° . Das würde bedeuten, daß dieser Wärmetonung keine merkliche Temperaturabhängigkeit zuzuschreiben ist. Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, daß die in der Tabelle 2 aufgeführten Versuche 63 und 68, die sich auf Temperaturen von etwa 1350° beziehen, gegenüber denen von 1500° gar keine Temperaturabhängigkeit erkennen lassen, danach nur verschwindende Wärmetonungen bedingen würden. Die beiden Versuche 35 und 40 in Tabelle 2, die ebenfalls nicht auf eine Temperaturabhängigkeit schließen lassen, erscheinen nicht sehr beweiskräftig, weil sie offensichtlich in dem Gebiet hohen Siliciumgehaltes mit stark absinkender und daher nicht genau festliegender Konstante liegen. Der angeführte Wert der Wärmetonung dürfte also als obere Grenze zu betrachten sein.

Legt man die oben ermittelte Temperaturabhängigkeit zugrunde, so lassen sich auch die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche bei 1560 — 1600° mit hochschmelzenden MnO-reichen Schlacken auf 1500° umrechnen. Für die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ ergeben sich dann die in Spalte 14 verzeichneten eingeklammerten Werte, die sich mit Ausnahme von Nr. 47, auf die weiter unten eingegangen wird, befriedigend in die übrigen in Tabelle 1 aufgeführten Versuche einordnen und zur Mittelwertbildung mitbenutzt worden sind. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 (S. 399) in ein Koordinatensystem mit den Koordinaten Gewichtsprozente Si bzw. SiO_2 eingetragen. Wegen der oben besprochenen geringen Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes sind alle Punkte ohne Umrechnung auf 1500° in die Figur eingetragen. Die Striche an den Punkten deuten die Richtung an, in der sich das Gleichgewicht einstellt. Ein Strich nach unten bedeutet also Kieselsäureabnahme in der Schlacke während des

¹⁾ W. A. ROTH, Arch. Eisenhüttenwes. **3** (1929/30), 339—346 und Z. phys. Chem. Abt. A. **144** (1929), 253—258.

Tabelle 1
Schmelzversuche bei 1500°

Nr. der Versuch	Einwaage in g	Tiegel- art	Schmelz- temperatur in °C	Analyse der Schlacke in %					Analyse des Metalls auf 100 % Mn + Si	Analyse der Schlacke auf 100 % MnO + SiO ₂	Konstante $K_{Si, Mn}$	
				MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂				
52	wie 44	ZrO ₂	1490—1510	48,1	13,8	—	—	35,7	98,6	1,4	77,7	22,3
53	wie 45	ZrO ₂	1510—1530	55,3	15,3	—	—	24,5	97,3	2,7	78,4	21,6
31	13,2 Mn 2,0 MnO 2,0 SiO ₂	Al ₂ O ₃	1550	50,4	16,8	30,2	—	—	95,5	4,5	74,9	25,1
41	6,6 Mn 1,3 Si 7,1 MnO	Al ₂ O ₃	1500	50,7	20,8	27,9	—	—	92,9	7,1	70,9	29,1
28	7,9 Mn 0,3 Si 2,0 MnO 3,0 SiO ₂	Al ₂ O ₃	1500	49,6	33,4	16,4	—	—	90,9	9,1	59,6	40,4
30	4,0 Mn 0,7 Si 3,8 MnO 1,2 SiO ₂	Al ₂ O ₃	1490—1540	48,4	27,6	23,6	—	—	90,6	9,4	63,6	36,4
55	wie 28	ZrO ₂	1490—1500	57,8	3	—	—	—	n. b.	89,4	10,6	59,2
56	9,5 Mn 0,3 Si 2,5 SiO ₂	ZrO ₂	1490—1550	53,1	41,7	—	—	—	n. b.	88,9	11,1	55,9
34	2,6 Mn 0,5 Si 3,0 MnO 2,0 SiO ₂	MgO	1500	37,3	30,7	—	—	—	n. b.	—	88,5	11,5

3,0
2,0
 MnO
 SiO_2

54	$\left\{ \begin{array}{l} 7,0 \text{ Mn} \\ 1,0 \text{ Si} \\ 3,2 \text{ MnO} \\ 1,0 \text{ SiO}_2 \end{array} \right\}$	ZrO ₂	5	1500—1510	54,7	30,5	—	—	n. b.	88,2	11,8	64,2	35,8	0,174
32	$\left\{ \begin{array}{l} 4,8 \text{ Mn} \\ 0,5 \text{ Si} \\ 2,2 \text{ MnO} \\ 2,8 \text{ SiO}_2 \end{array} \right\}$	Al ₂ O ₃	5	1500	42,0	38,2	n. b.	—	—	85,6	14,4	52,4	47,6	0,112
20	$\left\{ \begin{array}{l} 2,9 \text{ Mn} \\ 5,3 \text{ vorgeschnm. Schlacke} \end{array} \right\}$ (mit 72,3% SiO ₂)	Al ₂ O ₃	5	1500—1520	41,0	43,6	n. b.	—	—	83,7	16,3	48,4	51,6	0,105
4	$\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \text{ vorgeschnm. Schlacke} \\ (\text{SiO}_2 \text{ zu MnO wie } 2:1) \\ 3,8 \text{ vorgeschnm. Metall} \end{array} \right\}$ wie 3	Al ₂ O ₃	5	1500	44,9	44,4	10,7	—	—	82,7	17,3	50,2	49,8	0,128
3	$\left\{ \begin{array}{l} 4,7 \text{ vorgeschnm. Schlacke} \\ (80\% \text{ SiO}_2) \\ 18,0 \text{ vorgeschnm. Metall} \end{array} \right\}$ (15% Si)	Al ₂ O ₃	5	1500	44,6	43,4	11,9	—	—	82,1	17,9	50,8	49,2	0,138
22	$\left\{ \begin{array}{l} 3,0 \text{ vorgeschnm. Schlacke} \\ (\text{SiO}_2 : \text{MnO wie } 3:1) \\ 3,3 \text{ Mn} \\ 1,0 \text{ Si} \end{array} \right\}$	Al ₂ O ₃	6	1490—1520	37,2	49,1	13,4	—	—	82,0	18,0	43,0	57,0	0,087
9	$\left\{ \begin{array}{l} 6,3 \text{ vorgeschnm. Schlacke} \\ (30\% \text{ SiO}_2) \\ 14,3 \text{ vorgeschnm. Metall} \end{array} \right\}$ (21,5% Si)	Al ₂ O ₃	5	1490—1510	28,4	58,4	3,2	—	—	80,5	19,5	39,7	60,3	0,079
23	$\left\{ \begin{array}{l} 10,5 \text{ vorgeschnm. Schlacke} \\ (36,5\% \text{ SiO}_2) \\ 1,8 \text{ vorgeschnm. Metall} \end{array} \right\}$ (50% Si)	Al ₂ O ₃	5	1480—1530	29,1	40,1	n. b.	—	—	80,2	19,8	42,0	58,0	0,094
21	$\left\{ \begin{array}{l} 1500 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$	Al ₂ O ₃	5	1500	42,0	43,1	n. b.	—	—	79,0	21,0	49,3	50,7	0,161

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr. der Versuche	Einwaage in g	Tiegel- art	Schmelz- temperatur in °C	Analyse der Schläcke in %				Analyse des Metalls auf 100%/ Mn + Si	Analyse der Schläcke auf 100%/ MnO + SiO ₂	Konstante $K_{Si, Mn}$
				MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO			
37	{ 4,0 Mn 1,0 Si 0,6 MnO 4,5 SiO ₂	Al ₂ O ₃	5 1480—1520	23,8	49,1	27,0	—	—	76,6 23,4 32,6	67,4 0,063
35	{ 2,6 Mn 1,3 Si 2,0 MnO 2,0 SiO ₂	Al ₂ O ₃	5 1490—1530	21,6	40,1	39,9	—	—	75,8 24,2 35,0	65,0 0,079
7	{ 5,0 vorgeschr. Schläcke (SiO ₂ : MnO wie 4 : 1) 5,7 Mn, 2,3 Si	Al ₂ O ₃	3 1520—1530	Ind. Analyse n. b.	—	—	—	—	75,3 24,7 27,3	72,7 0,045*)
25	{ 12,2 Mn 6,1 Si 2,1 MnO 3,9 SiO ₂	Al ₂ O ₃	5 1500	Ind. Analyse	15,4	—	—	—	71,4 28,6 15,0	85,0 0,015*)
24	{ 5,6 Mn 4,3 Si 4,2 MnO 1,2 SiO ₂	Al ₂ O ₃	5 1500	15,7	69,1	14,8	—	—	70,7 29,3 18,4	81,6 0,024
27	{ 5,0 Mn 4,7 Si 0,9 MnO 2,1 SiO ₂	Al ₂ O ₃	5 1470—1530	Ind. Analyse	13,4	—	—	—	57,5 42,5 13,0	87,0 0,025*)

*) Indirekte Analyse.

Tabelle 2
Temperaturabhängigkeit von $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$

Nr. der Vers.	Einwaage in g	Tiegel- art	Schmelz- temperatur in °C	Analyse der Schläcke in %				Analyse des Metalls auf 100% Mn + Si	Analyse der Schläcke auf 100% MnO + SiO ₂	Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$			
				MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂						
63	9,4 Mn 0,7 Si 2,8 MnO 2,1 SiO ₂ 8,3 Mn	ZrO ₂	7	1350—1390	59,5	34,5	—	n. b.	90,9	9,1	63,5	36,5	0,122
51	1,2 Si 3,9 MnO 1,6 SiO ₂ 7,9 Mn	Al ₂ O ₃	4 ^{1/2}	1630	40,3	22,0	n. b.	—	87,4	12,6	64,8	35,2	0,197
68	0,3 Si 2,0 MnO 3,0 SiO ₂ 6,0 Mn	Al ₂ O ₃	8	1300—1360	57,1	33,6	n. b.	—	89,1	10,9	63,0	37,0	0,146
69	0,8 Si 4,5 MnO 1,9 SiO ₂ wie 68	Al ₂ O ₃	5	1500	53,5	30,6	n. b.	—	89,8	10,2	63,6	36,4	0,141
70	4,8 Mn 0,5 Si 2,2 MnO 2,8 SiO ₂ wie 32	Al ₂ O ₃	5	1650—1680	44,0	23,9	n. b.	—	89,2	10,8	64,9	35,1	0,162
32	2,6 Mn 1,3 Si 2,0 MnO	Al ₂ O ₃	5	1500	42,0	38,2	n. b.	—	85,6	14,4	52,4	47,6	0,112
50	2,6 Mn 1,3 Si 2,0 MnO	Al ₂ O ₃	5	1650	41,3	32,4	n. b.	—	83,6	16,4	55,9	44,1	0,166
35	4,4 Mn 3,0 Si 5,2 MnO 2,5 SiO ₂	Al ₂ O ₃	5	1490—1530	21,6	40,1	39,9	—	75,8	24,2	35,0	65,0	0,079
40	4,4 Mn 3,0 Si 5,2 MnO 2,5 SiO ₂	Al ₂ O ₃	5	1630—1650	Ind. Analyse	70,0	—	—	77,0	23,0	35,0	65,0	0,073*)

*) Indirekte Analyse.

Tabelle 3
Schmelzversuche mit MnO-reichen Schläcken bei 1560—1600°

Nr. der Vers.	Einwaage in g	Tiegel- art	Schmelzd. E. Mn Schmelzd.	Schmelz- temperatur in °C	Analyse der Schläcke in %			Analyse des Metalls auf 100% Mn + Si	Analyse der Schläcke auf 100% MnO + SiO ₂	K_{Si} , Mn			
					MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO					
47	wie 46	MgO	2½	1550—1570	81,0	13,2	—	n. b.	99,5	0,5	86,0	14,0	0,027 (0,023)
48	{ 10,0 Mn 2,9 MnO 0,1 SiO ₂ } Al ₂ O ₃	5	1600	59,6	6,4	n. b.	—	—	99,1	0,9	90,4	9,6	0,078 (0,066)
46	{ 10,0 Mn 0,2 Si 7,1 MnO 0,2 SiO ₂ } Al ₂ O ₃	4	1550—1570	55,8	5,8	35,1	—	—	98,9	1,1	90,6	9,4	0,098 (0,082)
44	{ 12,0 Mn 4,3 MnO 1,1 SiO ₂ } Al ₂ O ₃	5	1570—1590	46,5	7,2	46,5	—	—	97,2	2,8	86,6	13,4	0,166 (0,139)
45	{ 7,0 Mn 0,5 Si 4,9 MnO 0,2 SiO ₂ } Al ₂ O ₃	6	1580	48,9	11,0	40,0	—	—	96,3	3,7	81,6	18,4	0,144 (0,121)

Tabelle 4
Schmelzversuche mit Fe bzw. FeO-Zusatz

Nr. der Versuche	Einwaage in g	Tiegelart	Schmelzzeit dauer in Minuten	Schmelztemperatur in °C	Analyse der Schlacke in %					Analyse des Metalls auf 100% Mn + SiO ₂	Analyse der Schlacke auf 100% MnO + SiO ₂	Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$			
					MnO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂						
57	{ 7,9 Mn 0,3 Si 2,0 MnO 3,0 SiO ₂ 0,6 FeO }	ZrO ₂	5	1500—1510	57,1	39,9	—	—	n. b.	6,7	89,2	10,8	58,9	41,1	0,114
58	{ 7,9 Mn 0,3 Si 1,9 MnO 2,9 SiO ₂ 1,2 FeO }	ZrO ₂	5	1500—1510	58,0	35,9	—	—	n. b.	13,6	90,1	9,9	61,8	38,2	0,122
59	{ 7,9 Mn 0,3 Si 1,8 MnO 2,7 SiO ₂ 2,2 FeO }	ZrO ₂	5	1500	58,5	29,6	0,09	—	n. b.	23,1	90,1	9,9	66,4	33,6	0,160
60	{ 7,9 Mn 0,3 Si 1,5 MnO 2,3 SiO ₂ 3,7 FeO }	ZrO ₂	6	1500	58,9	26,2	—	—	n. b.	35,8	92,0	8,0	69,1	30,9	0,146
61	{ 7,9 Mn 0,3 Si 1,1 MnO 1,7 SiO ₂ 5,5 FeO }	ZrO ₂	6	1500—1530	57,6	22,0	0,18	—	n. b.	49,6	94,9	5,1	72,3	27,7	0,107

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr. der Versuche	Einwaage in g	Tiegel- art	Schmelz- temperatur in °C	Analyse der Schlacke in %				Analyse der Schlacke mit 100% MnO + SiO ₂	Konstante $K_{Si, Mn}$
				MnO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃		
64	{ 8,5 Mn 0,7 Si 3,1 Fe 3,0 MnO 3,3 SiO ₂	Al ₂ O ₃	4	1530	41,9	30,6	—	n. b.	—
65	wie 64	Al ₂ O ₃	5	1530	49,3	28,0	0,04	n. b.	—
66	{ 6,4 Mn 0,6 Si 7,0 Fe 3,0 MnO 3,3 SiO ₂	Al ₂ O ₃	7	1485—1550	47,0	26,7	0,23	n. b.	—
71	wie 67	ZrO ₂	5	1490—1510	51,8	39,5	0,79	—	n. b.
67	{ 1,9 Mn 0,9 Si 8,4 Fe 5,6 MnO 2,2 SiO ₂	Al ₂ O ₃	4	1500	45,2	28,2	0,25	n. b.	—
								73,8	75,2
								24,8	24,8
								61,6	61,6
								38,4	38,4
								0,435	0,435

Schmelzprozesses, also Siliciumanreicherung im Regulus und umgekehrt. Die ausgezogene Kurve ist mit dem Mittelwert 0,113 für die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ berechnet. Sie verläuft im Gegensatz zu ähnlichen, bei R. LORENZ und J. J. VAN LAAR¹⁾ verzeichneten Kurven unsymmetrisch zur Winkelhalbierenden der Koordinaten. Dies ist dadurch bedingt, daß, wie schon oben erwähnt, die Konzentrationsgrößen mit verschiedenen Potenzen in die Definitionsgleichung für $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ eingehen. Die Figur läßt deutlich erkennen, wie bis zu etwa 20% Silicium im Regulus die Punkte gleichmäßig, wenn auch mit einigen Abweichungen, sich um die ausgezogene Kurve gruppieren. Einige abseits liegende Punkte würden sich bei Umrechnung auf 1500° noch besser der Mehrzahl der Versuche anpassen. Im ganzen sind die Abweichungen, absolut genommen, merklich größer als in dem l. c. bearbeiteten System Mn-O-Fe, prozentual jedoch, bezogen auf den größeren Wert der Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ gegenüber K_{Mn} , ist der mittlere Fehler nur um ein Drittel größer. Oberhalb von 20% Silicium im Regulus ist die systematische Abweichung der Punkte sehr deutlich. Der Siliciumgehalt dieser Reguli ist bedeutend niedriger, als es der Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}} = 0,113$ entsprechen würde.

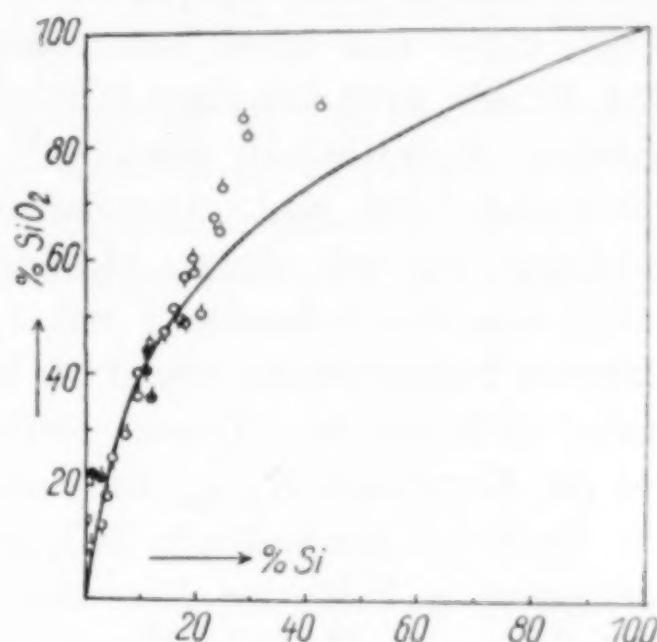


Fig. 1. Isotherme des Dreistoffsystems
Mn—O—Si für 1500°
○ Versuche in Al_2O_3 -Tiegeln
● „ „ ZrO_2 - „ „
□ „ „ MgO - „ „

Beeinflussung der Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ durch Zusätze

Es sei zunächst der Einfluß der Tiegelmaterialien behandelt. Dem reinen System kommen am nächsten die Schmelzen 55 und 56 mit etwa 2 bzw. 5% ZrO_2 . Die aus diesen Schmelzen berechneten Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ mit 0,114 und 0,099 liegen sehr nahe dem Mittelwert. Die Schmelze Nr. 9 mit dem geringsten Al_2O_3 -Gehalt, nämlich 3,2%, hat zwar die etwas niedrigere Konstante 0,079, liegt aber in dem Gebiet, in dem die Konstante überhaupt stark absinkt,

¹⁾ R. LORENZ u. J. J. VAN LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 239; vgl. auch F. SAUERWALD, Arch. Eisenhüttenwes. **4** (1930/31), 361—366.

und paßt sich sehr gut den Schmelzen ähnlicher Zusammensetzung mit höheren Al_2O_3 -Gehalten an. Ordnet man die übrigen Schmelzen mit Beimengungen von Al_2O_3 nach steigendem Al_2O_3 -Gehalt, so zeigt sich ohne weiteres, daß diese Beimengungen ohne Einfluß auf die Größe der Konstanten sind. Als typisches Beispiel seien erwähnt die Schmelzen 20, 21 und 22, die ungefähr gleichen Al_2O_3 -Gehalt, zwischen 13,4 und 15,4%, haben und deren Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ 0,105, 0,161 und 0,087 sind, oder auch die beiden Schmelzen 48 und 44, die zwar bei etwa 1600° geschmolzen sind, aber einen fast gleichen Al_2O_3 -Gehalt, etwa 45%, haben und deren Konstanten 0,078 und 0,166 sind. Der Zahlenwert 0,073 der Konstanten von Schmelze 40, mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 70%, entspricht fast völlig dem der Schmelze 9 mit 3,2% Al_2O_3 , wenn auch die Konstante in beiden Fällen wegen des hohen Siliciumgehaltes des Regulus etwas niedriger ist. Damit dürfte die Einflußlosigkeit von Al_2O_3 auf die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ bewiesen sein.

Über den Einfluß von ZrO_2 auf die Konstante läßt sich wegen der geringen Zahl der Versuche nur mit einem Vorbehalt das Gleiche sagen. Die Schmelze 54 mit rund 15% ZrO_2 ergibt die außfallend hohe Konstante 0,174, während Schmelze 52 mit rund 36% ZrO_2 die extrem niedrige Konstante 0,039 ergibt. Der Zirkongehalt ruft also starke Schwankungen der Konstanten hervor, doch läßt sich eine systematische Abweichung nicht nachweisen. Dies mag mit der Stellung des Zirkons in der Basizitätsreihe der Oxyde zusammenhängen. Wie alle Oxyde der vierten Gruppe des periodischen Systems amphoter, neigt es doch schon, wenn auch schwach, zu ausgesprochen basischen Eigenschaften. Zirkonate sind in der Literatur nur von Alkalien und Erdalkalien besprochen und erweisen sich meist als ziemlich lockere Verbindungen¹⁾, eingehender dagegen ist das Zirkonsilikat ZrSiO_4 behandelt, mineralogisch als Zirkon bekannt. Aber gerade von diesem hat W. GURR²⁾ nachgewiesen, daß es bei Temperaturen, die wenig höher als die hier behandelten sind, schon sehr wesentlich in seine beiden Bestandteile dissoziiert ist, so daß auch von dieser Seite nur ein geringer Einfluß von ZrO_2 auf das Gleichgewicht wahrscheinlich gemacht ist.

Die im MgO-Tiegel ausgeführte Schmelze 47 mit etwa 6% MgO und der Konstanten 0,027 scheint auf eine auch rein chemisch sehr

¹⁾ GMELIN-KRAUT's Handb. d. anorg. Chem. 6 (1928), 1.

²⁾ W. GURR, Dissertation, Danzig (1931), S. 11ff.

verständliche Erniedrigung der Konstanten hinzudeuten. Die basische Magnesia bindet von der ohnehin schon geringen SiO_2 -Menge der Schlacke einen beträchtlichen Teil zu wenig dissoziiertem Magnesiumsilikat ab und erschwert so die Reduktion zu Silicium, wodurch die Konstante zu klein erscheint. Bei höheren SiO_2 -Gehalten scheint dieser Einfluß geringer zu sein, wie sich aus Schmelze 34 ergibt, die mit 0,097 zwar auch einen niedrigen, aber nicht extrem niedrigen Wert ergibt.

Von besonderer praktischer Bedeutung ist nun der Einfluß des Eisens auf die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$. Darüber ist eine Reihe von Versuchen angestellt worden, die in Tabelle 4 zusammengestellt und deren Ergebnisse in Fig. 2 graphisch dargestellt sind. Es ist unwesentlich, ob man der Schlacke FeO oder dem Metallregulus Fe zusetzt, denn nach dem Schmelzversuch findet sich stets praktisch das gesamte Eisen im Regulus, weil es erheblich edler ist als die beiden anderen Metalle. Die Versuche erstrecken sich von geringen Eisengehalten bis zu solchen mit etwa 74% Eisen im erschmolzenen Regulus. Innerhalb dieser Versuchsreihe ist zwar, zumal bei höheren Eisengehalten, eine erhebliche Zunahme der Konstanten nicht zu erkennen, wie die Fig. 2 zeigt. Wie aus den weiter unten zu besprechenden anderweitigen Erfahrungen über den Einfluß des Eisens hervorgeht, erscheint jedoch die allgemeine Erhöhung der Konstanten, trotzdem sie hier in einem Einzelfall (Nr. 67, Tabelle 4) zu fast 300% gefunden wurde, noch nicht als endgültig gesichert.

Die Versuche sind teils in ZrO_2 -Tiegeln ausgeführt worden, wobei die in die Schlacke eingewanderten Mengen ZrO_2 zwischen 3 und etwa 20% schwanken. Es ist dabei zu bemerken, daß trotz der verschwindend geringen FeO-Gehalte der Schlacken das Tiegelmaterial mit steigendem Fe- bzw. FeO-Gehalt mehr und mehr angegriffen wird. Dies wird wohl dadurch bedingt sein, daß, um eine lebhafte Umsetzung zwischen Schlacke und Metall zu befördern, das Eisen bei den ersten Versuchen stets als FeO zugesetzt wurde, so daß zu Be-

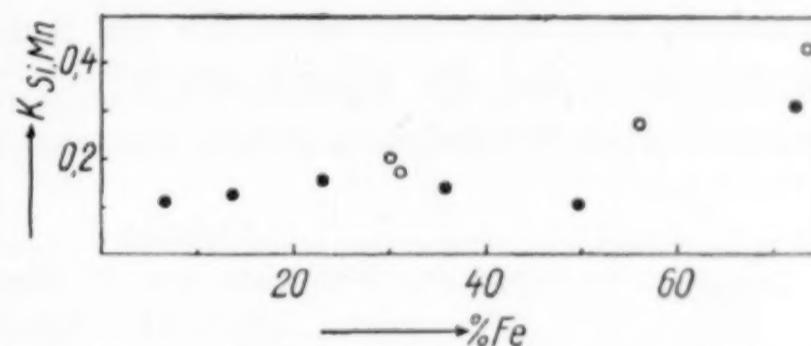


Fig. 2. Abhängigkeit der Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ vom Fe-Gehalt des Metalls
 ○ Versuche in Al_2O_3 -Tiegeln
 ● „ „ „ ZrO_2 „ „

ginn des Schmelzprozesses stets FeO-reiche Schlacken vorlagen, die sich infolge der Reaktion in lebhafter Bewegung befanden. Da die brauchbaren ZrO_2 -Tiegel zu Ende gingen, mußten für die letzten Versuche Tiegel aus Al_2O_3 verwendet werden. Da außerdem bei FeO-Zusätzen von 80% zur Schlacke die heftige Reaktion zur Zerstörung der Tiegel führte, wurde bei den weiteren Versuchen das Eisen als metallisches Eisen zugesetzt. Bei Verwendung von Al_2O_3 -Tiegeln ist die Aufnahme von Tiegelmaterial durch die geschmolzene Schlacke erheblich größer als bei solchen aus ZrO_2 , jedoch bewegt sie sich in den Grenzen, wie sie auch beim reinen System gefunden wurden.

Aus den l. c.²⁾, S. 338 wiedergegebenen Schmelzen von W. KRINGS und H. SCHACKMANN, die sich auf das Eisen-Mangan-Gleichgewicht beziehen, läßt sich nun ebenfalls die Konstante $K_{Si, Mn}$ berechnen. In Tabelle 5 sind die Konstanten $K_{Si, Mn}$, wie sie sich aus den l. c. verzeichneten Schmelzen ergeben, zusammengestellt. Es handelt sich

Tabelle 5
 $K_{Si, Mn}$, berechnet aus Versuchen von W. KRINGS und H. SCHACKMANN
 (vgl. l. c.²⁾ S. 338, Tabelle 1)

Nr. der Versuche	Analyse der Schlacke auf 100 % $MnO + SiO_2$	Analyse des Metalls auf 100 % $Mn + Si$	Konstante $K_{Si, Mn}$
37	68,4	31,6	0,087
38	64,3	35,7	0,033
39	47,0	53,0	0,100
40	77,7	22,3	0,117
41	57,0	43,0	0,039
63	49,9	50,1	0,182
68	34,8	65,2	0,179

um insgesamt 8 Schmelzen. Schmelze 36 kommt für die Auswertung nicht in Frage, da sie im MgO -Tiegel ausgeführt worden ist. Infolgedessen ist die Konstante offensichtlich wegen des MgO -Gehaltes der Schlacke zu niedrig ausgefallen. Auch unter den übrigen Schmelzen finden sich noch einige, deren Konstanten zu niedrig sind, so z. B. Nr. 38 und 41. Es zeigt sich jedoch, daß dies Schmelzen sind, bei denen der Siliciumgehalt nur 0,03% beträgt. Bei solch niedrigen Gehalten ist mit der Sicherheit der Analyse auch die Beweiskraft des Versuches gering. Die bleibenden 5 Schmelzen ergeben einen Mittelwert der Konstanten $K_{Si, Mn}$ von 0,133, einen Wert also, der durchaus in der Größenordnung des in dieser Arbeit ermittelten liegt, wenn man den Temperaturunterschied berücksichtigt, bei den

zuletzt besprochenen Versuchen 1550° gegenüber 1500° bei den Versuchen dieser Arbeit. Dagegen bestätigen diese Konstanten den oben mit Vorbehalt gezogenen Schluß von der Erhöhung der Konstanten durch Eisenzusätze nicht, denn in diesen Schmelzen befindet sich durchweg 92—99% Eisen im Regulus. Von der in der oben besprochenen Versuchsreihe beobachteten Erhöhung der Konstanten um z. B. 300% bei einem Eisengehalt von etwa 74% im Regulus ist hier nichts zu bemerken. Diese Frage ist also noch nicht endgültig geklärt.

Ferner läßt die zuletzt besprochene Versuchsreihe (Tabelle 4 dieser Arbeit) auch noch eine Nachprüfung der Konstanten K_{Mn} zu. Dies ist in der kleinen Tabelle 6 durchgeführt. Die Werte schwanken

Tabelle 6

 K_{Mn} , berechnet aus den Schmelzen mit Fe- bzw. FeO-Zusatz

Nr. der Versuche	Analyse der Schlacke in % $\text{MnO} + \text{FeO}$	Analyse des Metalls in % $\text{Mn} + \text{Fe}$	Konstante $K_{\text{Mn}} \cdot 10^2$
59	58,5	0,09	69,5
61	57,6	0,18	47,8
65	49,3	0,04	60,3
66	47,0	0,23	36,4
67	45,2	0,25	19,5
71	51,8	0,79	20,9
			23,1
			49,6
			30,0
			56,2
			73,8
			72,4
			0,46
			0,30
			0,16
			0,32
			0,15
			0,44

ziemlich beträchtlich, von 0,0015—0,0046. Es ergibt sich als Mittelwert 0,0031. Dieser Wert entspricht völlig dem der l. c. gefundenen Konstanten 0,0032. Zwar ist die Temperatur der hier besprochenen Versuche etwas niedriger, doch liegt die dadurch zu erwartende Erniedrigung innerhalb der Fehlergrenze. Es ergibt sich aber wieder das merkwürdige Resultat, daß der Wert für die Konstante K_{Mn} durch Kieselsäurezusatz nicht erniedrigt wird, wie es nach den Versuchen l. c.²⁾, S. 340, zu erwarten ist. Nach diesen Versuchen würde sich für K_{Mn} der Wert 0,0012 ergeben, da die hier ausgewerteten Schmelzen 26—30% SiO_2 enthalten.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Das ideale Massenwirkungsgesetz scheint zunächst zur Darstellung des Gleichgewichtes zwischen Metall und Schlacke im Dreistoffsysteem Mn-O-Si nicht ausreichend zu sein. Bei beträchtlichen Siliciumgehalten im Regulus sinkt die Konstante merklich zu niedrigeren Werten ab. Nun war allerdings von vornherein zu er-

warten, daß im vorliegenden Falle Komplikationen auftreten würden, weil die Oxyde MnO und SiO_2 mit ihrer ausgesprochenen Neigung zur Verbindungsbildung in der geschmolzenen Schlacke nicht ohne weiteres in der gleichen Weise als frei angenommen werden können, wie die chemisch aufeinander einflußlosen Oxyde MnO und FeO in der l. c. wiedergegebenen Arbeit. Es liegt daher von vornherein nahe, den Einfluß einer mehr oder weniger festen Verbindungsbildung zwischen MnO und SiO_2 und die Veränderung des Dissoziationsgrades beim Überschuß eines der Oxyde unter Zugrundelegung verschiedener Dissoziationskonstanten rechnerisch durchzuprüfen. Dies ist auch versucht worden, wobei sich zeigte, daß man zwar bei Annahme einer mittelstarken Dissoziation von Manganmetasilikat oder auch Orthosilikat das Absinken der Konstanten $K_{Si,Mn}$ in ungefährer Übereinstimmung mit den Versuchen erhalten kann, daß dann aber bei Gehalten von unter 10% Silicium im Regulus ein entsprechendes Ansteigen der Konstanten aus der gleichen Annahme sich zwangsläufig ergibt. Dieses Ansteigen tritt bei allen denkbaren Annahmen von Silikatbildung und mehr oder weniger starker Dissoziation dieser Silikate in stärkerem oder schwächerem Maße auf. Da nun aber experimentell davon gar nichts zu bemerken ist, scheinen alle diese Annahmen nicht das Wesentliche zu treffen. Die allein auf der SiO_2 -reichen Seite des Systems auftretende Abweichung legt nun aber eine andere Erklärung nahe, die sich auf die Komponente SiO_2 allein bezieht. Es ist die auch auf anderen Gebieten der Silikatchemie bekannte Neigung der Kieselsäure zur Selbstkomplexbildung, die ja wohl allgemein als Erklärungsgrundlage für die Zähigkeit der stark SiO_2 -reichen Schmelzen und die Neigung zu glasiger Erstarrung angesehen wird. Eine solche Selbstkomplexbildung würde die Menge der freien Kieselsäure gegenüber dem analytischen Gehalt verkleinern. Somit würde bei Einsetzung des kleineren Wertes von $SiO_{2\text{frei}}$ in die Konstante dieselbe größer und auf den normalen Wert gebracht werden. Die vorgeschlagene Deutung schließt natürlich die Annahme ein, daß die komplexen Kieselsäuremoleküle entweder gar nicht oder wenigstens nur in eingeschränktem Maße von metallischem Mangan reduziert werden können. Diese Annahme liegt durchaus in der Linie der schon häufiger ausgesprochenen Vermutung, daß z. B. Eisen nur aus freien FeO -Molekülen, nicht aber aus Eissilikatmolekülen zu metallischem Eisen oder daß z. B. Phosphor nur aus freien P_2O_5 -Molekülen, nicht aber aus Calciumphosphatmolekülen zu elementarem Phosphor reduziert werden könne. Es ist verständ-

lich, daß dieser Effekt der Selbstkomplexbildung in kieselsäureärmeren Schmelzen bis zur Unmerklichkeit zurücktritt, weil in dieser die Kieselsäurekonzentration, gemessen in Mol/Volumeneinheit, stark absinkt. Dieses Absinken hat nach den bekannten Formeln eine Zunahme des Dissoziationsgrades der Komplexe zur Folge. Die Annahme der Anwesenheit größerer Mengen undissozierten Mangansilikates wird also durch die hier beschriebenen Versuche nicht nahegelegt. Hiermit ist natürlich gar nichts gegen die Anwesenheit geringer Mengen undissozierten Silikats gesagt, eine Annahme, die sich einmal grundsätzlich aus den Prinzipien der chemischen Statik heraus als notwendig erweist, dann aber auch schon von W. KRINGS und H. SCHACKMANN als Erklärung für die Wirkung der Kieselsäure auf das Eisen-Mangangleichgewicht [I. c.²), S. 338] angenommen wurde.

Sollte die erhöhende Wirkung des Eisens auf die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$, die oben als wahrscheinlich nachgewiesen wurde, wirklich vorhanden sein, so könnte man die Erklärung dafür in der deutlichen Neigung des Eisens zur Verbindungsbildung mit dem Silicium ansehen (vgl. Zustandsdiagramm Fe-Si). Diese Verbindungsbildung verringert die Menge des freien Siliciums in der Metallschmelze und erleichtert somit die Reduktion des Siliciums, was sich in der Vergrößerung der Konstanten ausdrückt.

Experimentelle Bestimmungen der Konstanten $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ von anderer Seite sind bisher nicht bekannt geworden. Theoretisch läßt sie sich infolge der Unkenntnis der Schmelzwärmen der beteiligten Stoffe sowie der Lösungswärmen der Metalle und Oxyde ineinander, teilweise auch der spezifischen Wärmen, nur mit sehr großer Unsicherheit berechnen. Bei Vernachlässigung der genannten Wärmetonungen errechnet sich die Größenordnung aus den bei H. SCHENCK¹⁾ angegebenen Dissoziationsdrücken zu etwa 2,45. Daß diese Zahl erheblich zu groß ist, erscheint nicht verwunderlich, da nach den bei H. SCHENCK angegebenen Zahlen für die Sauerstoff-Dissoziationsdrücke der Oxyde MnO und SiO₂ entgegen aller Erfahrung Silicium edler als Mangan erscheint. Der Fehler ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß bei der Berechnung der beiden Dissoziationsdrücke mit verschieden großer Näherung gerechnet ist.

Um einen gewissen Anschluß an die Verhältnisse bei technischen Stahlherstellungsverfahren zu gewinnen, ist nun aus einem Teil der

¹⁾ H. SCHENCK, Arch. Eisenhüttenwesen 4 (1930/31), 319—332.

bei E. MAURER und W. BISCHOF¹⁾ angegebenen Analysendaten technischer Schmelzen verschiedenster Art die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ auf die gleiche Weise wie bei den eigens angestellten Versuchen berechnet worden. Dabei ist von dem Gedankengang von E. MAURER und W. BISCHOF Gebrauch gemacht worden, daß bei zwei kurz aufeinanderfolgenden Probenahmen, zwischen denen keine starken Veränderungen der Badzusammensetzung und der Temperatur eingetreten sind, die Konstanten sich immer auf das Gleichgewicht hinbewegen müssen, womit aber nicht gesagt ist, daß es auch tatsächlich erreicht ist. Ein anderer Unsicherheitsfaktor ist der, daß die Mangan- und Siliciumgehalte bei diesen dem Frischprozeß entnommenen Proben sich immer in der Größenordnung von einigen hundertstel Prozenten Silicium und wenigen zehntel Prozenten Mangan bewegen, und daß bei diesen Werten die Fehlerempfindlichkeit sehr groß ist. Endlich muß auch berücksichtigt werden, daß durchweg eine stark oxydierende Atmosphäre in lebhafter Berührung mit dem Bade steht, besonders bei den Bessemerschmelzen. Auch dies stellt einen wesentlichen Unterschied gegenüber den Versuchsschmelzen dar. Unter Berücksichtigung dieser Verschiedenheit müssen die nachfolgenden, in Tabelle 7 zusammengestellten Daten bewertet werden. Sie sind der Zahlentafel I, S. 164 und 165 bei E. MAURER und W. BISCHOF¹⁾ entnommen. Es sind nur die Doppelversuche ausgewertet worden. Es handelt sich durchweg um sehr saure Schmelzen mit sehr geringen CaO- und MgO-Gehalten. Die Al₂O₃-Gehalte schwanken von 1,5—4,2%. Der SiO₂-Gehalt bewegt sich zwischen 43 und 55% in der Originalanalyse, in der auf 100% MnO + SiO₂ umgerechneten zwischen 54 und 83%, liegt also im ausgesprochen sauren Gebiet, in dem die Konstante schon merklich absinkt. Aus den in Tabelle 7 zusammengestellten Werten ergibt sich bei der wohl erlaubten Vernachlässigung der Temperaturschwankungen, daß die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ in der Nähe von 1600° in der Größenordnung von 0,05 liegen muß. Dieser Wert entspricht durchaus dem, was man in solch sauren Schmelzen nach den oben mitgeteilten Laboratoriumsversuchen zu erwarten hat, wiederum aber mit dem Unterschied, daß die nach den Versuchen aus Tabelle 4 zu erwartende Erhöhung der Konstanten infolge des starken Eisengehaltes des Regulus (rund 99%) nicht eingetreten ist, dasselbe Er-

¹⁾ E. MAURER u. W. BISCHOF, Ergebn. d. angew. phys. Chem. 1. Akad. Verlagsgesellsch. m. b. H., Leipzig 1931.

Tabelle 7

 $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$, berechnet aus technischen Schmelzen nach E. MAURER und W. BISCHOF

Nr. der Vers.	Schmelz- temperatur in °C	Analyse der Schlacke auf 100 % $\text{MnO} + \text{SiO}_2$	Analyse des Metalls auf 100 % $\text{Mn} + \text{Si}$	Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$
1	—	16,6	83,4	0,035
	—	17,6	82,4	0,048
2	1565	29,6	70,4	0,012
	1582	28,5	71,5	0,009
3	1582	28,5	71,5	0,009
	1593	28,1	71,9	0,023
7	—	45,4	54,6	0,055
	1660	46,0	54,0	0,052
10	—	43,5	56,5	0,049
	1673	43,7	56,3	0,060
13	—	43,6	56,4	0,055
	1625	42,7	57,3	0,047
14	—	42,1	57,9	0,050
	1660	44,0	56,0	0,046
16	1570	37,2	62,8	0,056
	1594	34,4	65,6	0,055
17	1549	38,2	61,8	0,032
	1566	38,0	62,0	0,040
19	—	41,9	58,1	0,039
	1627	41,7	58,3	0,027
21	1594	34,4	65,6	0,055
	1612	34,0	66,0	0,073
22	1515	27,8	72,2	0,041
	1538	26,7	73,3	0,054

gebnis also, das sich auch in den oben in dieser Richtung ausgewerteten Schmelzen von W. KRINGS und H. SCHACKMANN zeigte. Die Frage des Einflusses von Eisen auf die Konstante $K_{\text{Si}, \text{Mn}}$ wird also notwendig noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein müssen.

Zusammenfassung

1. Zur Darstellung des Gleichgewichtes zwischen Metall und Schlacke im Dreistoffsysten Mn-O-Si ist das ideale Massenwirkungsgesetz nicht ausreichend. Nur in dem Bereich von 0 bis etwa 20% Silicium im Regulus, entsprechend 0 bis etwa 60% SiO_2 in der Schlacke, läßt sich das Gleichgewicht durch den Ausdruck

$$K_{\text{Si}, \text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})^2 \cdot [\text{Si}]}{(\text{SiO}_2) \cdot [\text{Mn}]^2} = 0,113 \pm 0,025$$

für die Temperatur von 1500° ausreichend wiedergeben, bei höheren Siliciumgehalten im Metall sinkt die Konstante deutlich zu niedrigeren Werten ab. Hierfür wird eine Deutung vorgeschlagen.

2. Es wurden Tiegel aus Al_2O_3 , ZrO_2 und MgO verwandt. Die aus dem Tiegelmaterial stammenden Beimengungen von Al_2O_3 erwiesen sich als einflußlos auf das Gleichgewicht, desgleichen wahrscheinlich die von ZrO_2 , während MgO -Gehalte der Schlacken wahrscheinlich die Konstante erniedrigen.

3. Die Wärmetonung der Reaktion wurde aus der Verschiebung des Gleichgewichtes zu höchstens 14,3 Cal. für 1500° ermittelt. Dieser Wert stimmt mit den kalorimetrischen Messungen von W. A. ROTH bei Zimmertemperatur genügend überein.

4. Versuche über die Beeinflussung des Gleichgewichtes durch Fe- bzw. FeO -Zusatz zeigten keinen deutlichen Einfluß, obwohl einige Versuche eine Erhöhung der obigen Konstanten ergaben. Die Auswertung technischer Versuchsdaten sowie früherer Laboratoriumsversuche lassen den Eisenzusatz als einflußlos erscheinen.

Die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule stellte bereitwilligst Mittel für diese Untersuchungen zur Verfügung, für die auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, 17. Oktober 1932.

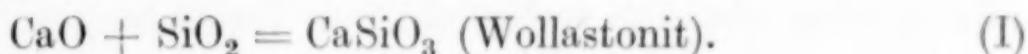
Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1932.

Über den Verlauf der Reaktion im festen Zustande zwischen Kalk und Kieselsäure

Von I. WEYER

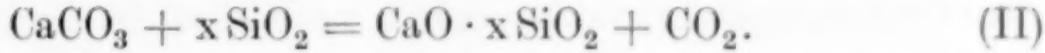
Mit einer Figur im Text

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Frage nach dem Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk und Kieselsäure, im Verhältnis 1:1 gemischt. Man erwartet, daß die Komponenten im Verhältnis 1:1 nach Gleichung (I) miteinander in Reaktion treten.



Bereits ältere Untersuchungen haben diese Frage zum Gegenstand. Nach W. DYCKERHOFF¹⁾ soll bei der Erhitzung eines Gemisches von Kalk und Kieselsäure im Verhältnis 1:1 sowie auch in jedem anderen stets zuerst das Calciumorthosilikat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entstehen, und erst bei „weiterem Erhitzen die Einstellung des Gleichgewichtes gemäß dem molekularen Verhältnis der Komponenten zueinander erfolgen“. Nach älteren Angaben J. W. COBB's²⁾ bildet sich ebenfalls bei 800° aus Kalk und Kieselsäure, gleich in welchem Verhältnis gemischt, zuerst das Calciumorthosilikat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

HÜTTIG und ROSENKRANZ³⁾ fanden dagegen, daß die Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Kieselsäure im geschlossenen System nach Gleichung (II) stattfindet. Die Wollastonitbildung wäre unter diesen



Versuchsbedingungen nach den thermo-chemischen Daten von ROTH und CHALL⁴⁾ und TSCHERNOBAJEW und WOLOGDINE⁵⁾, aus denen

¹⁾ W. DYCKERHOFF, Diss. Frankfurt 1925.

²⁾ J. W. COBB, Journ. chem. Soc. Indust. 1910, S. 253/254.

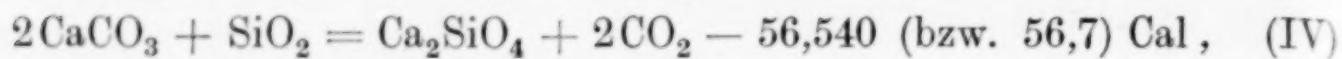
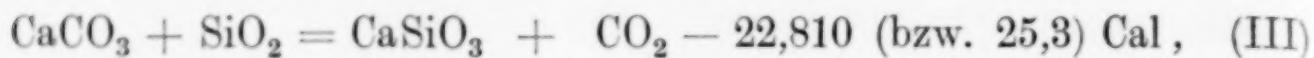
³⁾ G. F. HÜTTIG u. E. ROSENKRANZ, Z. Elektrochem. 35 (1929), 308.

⁴⁾ W. A. ROTH u. P. CHALL, Z. Elektrochem. 34 (1928), 197.

⁵⁾ D. TSCHERNOBAJEW u. L. WOLOGDINE, Compt. rend. 154 (1912), 206.

Anmerkung bei der Korrektur: Die in Journ. Soc. Glass Technology 1932, S. 94—110 erschienene Untersuchung über die Reaktion SiO_2/CaO konnte nicht beschafft werden.

sich die Gleichungen (III) und (IV) ergeben, verständlich. Aus der Wärmetonung der Reaktion III ist zu folgern,



daß sich die Umsetzung zwischen CaCO_3 und SiO_2 am ehesten unter Bildung von Wollastonit vollziehen wird.

Im Hinblick auf einen Einwand JANDERS¹⁾ sei erwähnt, daß frühere Untersuchungen des Verfassers²⁾ ihrem Ziele und Umfang nach sich nicht mit den Bildungsbedingungen von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Wollastonit) befaßten. Die verschiedenen Angaben in der Literatur rechtfertigen daher eine erneute Untersuchung dieser Frage.

Methode und Material

Die üblichen Methoden bei Untersuchungen ähnlicher Art, die chemische und thermische Analyse versagen hier. Erstere vermag häufig über die Art der gebildeten Verbindungen, besonders beim Auftreten mehrerer Verbindungen nur wenig Aufschluß zu geben. Erschwerend wirkt ferner die viel beobachtete Erscheinung, daß das entstehende Reaktionsprodukt ein Oxyd, in unserem Falle die Kiesel säure, als Kern einschließt und so der chemischen Behandlung entzieht. Für die Aufnahme von Erhitzungskurven ist die Wärmeentwicklung pro Zeiteinheit zu gering, um vor allem bei Temperaturen des Reaktionsbeginnes beobachtet zu werden, und um Feinheiten des Reaktionsmechanismus aufzudecken.

Zur Klärung vorliegender Fragen nach dem Umsetzungsbeginn und -Mechanismus erwies sich die bereits früher vom Verf. (l. c.) angewandte Verbindung von optischen Messungen und morphologischen Beobachtungen unter dem Mikroskop bei 800—1000facher Vergrößerung als besonders fruchtbar. Zur weiteren Identifizierung der Reaktionsprodukte, besonders in Fällen, in denen die optische Untersuchung allein nicht ausreichend sein konnte, wurden Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER herangezogen. Die Präparate gelangten in Markröhren von 0,5 und 1 mm Ø in einer Kamera vom Durchmesser $2r = 56,9$ mm zur Aufnahme.³⁾ Die angegebenen d -Werte sind auf Stäbchendicke nach HADDING⁴⁾ korrigiert. Blenden-

¹⁾ W. JANDER, „Zement“ 1931, S. 938.

²⁾ I. WEYER, Diss. Kiel 1930 und „Zement“ 1931, S. 48, 560, 608 u. 692.

³⁾ Die Aufnahmen wurden im Röntgenlaboratorium des hiesigen Institutes gemacht.

⁴⁾ A. HADDING, Zentralbl. f. Min. 1921, 631.

abmessung und Abstand des Präparates vom Brennfleck waren so gewählt, daß eine Divergenz des Röntgenlichtes möglichst herabgedrückt wurde. Um eine die Identifizierung auf röntgenographischem Wege sehr erschwerende Koinzidenz von Interferenzlinien des Reaktionsproduktes mit den zum Teil ähnlich liegenden Calciumoxyd und -Carbonatlinien auszuschließen, wurde der nicht umgesetzte Kalk durch Behandlung mit einem siedenden Glycerin-Alkoholgemisch quantitativ entfernt.

Als Ausgangsmaterialien dienten Kieselsäureanhydrid von KAHLBAUM und Calciumcarbonat („Kahlbaum“ zur Analyse). Die Substanzen wurden unter Berücksichtigung des 2,6% betragenden Glühverlustes der Kieselsäure genau dem Mol.-Verhältnis $1\text{CaO} : 1\text{SiO}_2$ entsprechend eingewogen. Um möglichste Homogenität zu erzielen wurden die für jeden Versuchsbrand eingewogenen Substanzen (0,88 g) 2—3 Stunden in der Achatreibschale gründlichst gemischt. Die Korngrößen der so behandelten Gemenge bewegen sich für SiO_2 zwischen $1,5$ — $8,5 \mu$ und für CaCO_3 zwischen $1,5$ — $6,5 \mu$. Die gemischten Substanzen wurden an den Tiegelboden fest angedrückt oder in Form von unter 6000 kg/cm^2 gepreßten Pastillen (1 mm Ø, Länge 0,3—0,5 mm) in den auf die Versuchstemperatur angeheizten Ofen gebracht. Durch Unterbrechung des Brandes und mehrmaliges, der Versuchsdauer entsprechendes Durchmischen der nicht gepreßten Präparate wurde einer möglichst homogenen Verteilung der miteinander reagierenden Komponenten Rechnung getragen.

Als Tiegelmaterial wurde Platin verwandt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt-Pt/Rh-Elementen, welche in die nicht gepreßten Gemenge eintauchten und die seitliche Randmitte der Pastillen berührten.

Der Verlauf der Mineralbildung wurde durch verschieden lange Erhitzung auf zwischen 650 — 1250° liegende Temperaturstufen systematisch verfolgt.

Die im Bereich von 1050 — 1250° mehrstündig sowie nur minutenlang getemperten Proben ergeben folgendes Bild. Es treten die beiden Verbindungen Mono- und Dicalciumsilikat nebeneinander auf. Das gegenseitige Mengenverhältnis zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem Grade der Homogenität des Ausgangsgemenges sowie von der mehr oder weniger innigen Berührung der Mischungskomponenten. So tritt das bei den nicht gepreßten Pulvern vorherrschende Monosilikat bei den gepreßten Pastillen wesentlich zurück.

Das Dicalciumsilikat bildet in der β -Modifikation¹⁾ teils äußerst schmale, teils breitere Reaktionssäume um SiO_2 -Körner. Die kleineren Korngrößen der Kieselsäure sind hierbei bereits vollständig zu $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ umgewandelt. Diese Reaktionssäume sowie die zu $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ umgesetzten Körner bestehen aus Aggregaten von Kristalliten mit einem, je nach der Erhitzungsdauer meist sehr schwach wahrnehmbaren Doppelbrechungseffekt. Die Verbindung $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, in der α - und β -Modifikation auftretend, ist an ihren optischen Konstanten nur vereinzelt gut zu bestimmen, da sie von einem meist vollständigen Saum von β -Dicalciumsilikat umgeben ist, fällt aber sofort ins Auge durch eine vollkommen einkristalline Ausbildung — Kristalle von 8—15 μ — und durch hohe Interferenzfarben, die bis Blau II. O. reichen. Im Inneren der Monosilikatkristalle sind häufiger Reste nicht umgesetzter Kieselsäure anzutreffen (vgl. Fig. 1, S. 416).

Die Verbindung $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ tritt in zum Teil sehr gut ausgebildeten prismatischen Leisten — 15 μ lang, 5 μ breit — und sechsseitig begrenzten Basisplättchen auf. Der Charakter der Längszone ist positiv. Zur Leistenachse ist eine geringe Schiefe der Auslöschung von 2—3° zu messen. $N_a = 1,610 \pm 0,002$ und $n\gamma = 1,653 \pm 0,002$. Die Basisfläche zeigt nur sehr geringe Doppelbrechung und entspricht dem optischen α/β -Schnitt. Eine Zwillingsbildung ist nicht zu beobachten. — Der Pseudowollastonit bildet sich bei Reaktionen im festen Zustande schon in einem Temperaturgebiet, in dem im Schmelzdiagramm der Wollastonit beständig ist. So nur ist wohl die Tatsache zu deuten, daß bereits bei 1060° der γ' -Wert des Monocalciumsilikates zum Teil > 1,633 gemessen wird!

Für die Kristalle des Wollastonits ist ebenfalls ein prismatischer Habitus charakteristisch. Der Prismenachse \parallel liegt γ , die Auslöschung ist hierzu gerade. Die Lichtbrechung stimmt mit den Angaben von RANKIN und WRIGHT²⁾ überein. Die Richtung der Auslöschung des synthetischen Wollastonits wird von allen Forschern³⁾

¹⁾ Die γ -Modifikation des Dicalciumsilikats kommt äußerst selten vor und konnte nur hier und da festgestellt werden; d. h. daß die Zerrieselungerscheinung nicht das „bedeutsame Kriterium“ für das Auftreten des Dicalciumsilikates ist (vgl. WEYER, I. c., S. 54/55).

²⁾ G. A. RANKIN u. F. E. WRIGHT, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 213.

³⁾ Z. B. DAY u. Mitarbeiter, Tscherm. Mittl. **26** (1907); E. S. SHEPHERD u. G. A. RANKIN, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 19; G. A. RANKIN u. F. E. WRIGHT (I. c.) und W. DYCKERHOFF (I. c.).

in der Zone der α -Achse als gerade bestimmt, analog den Angaben über den natürlichen Wollastonit.¹⁾ Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß diesem optischen Kriterium für den monoklinen Charakter des Wollastonites die röntgenographischen Untersuchungen von WARREN und BISCOE²⁾, denen zufolge der Wollastonit nur triklin sein soll, entgegenstehen.

Es erhebt sich die Frage, stellt der das Monosilikat umgebende $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Saum den Rest eines primär gebildeten Dicalciumsilikates dar, das mit einem SiO_2 -Kern zu Monocalciumsilikat reagiert hat? Durch Verminderung der Erhitzungsdauer auf 10, 5, 3, $1\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ Minuten wurde versucht, der Frage nach der primären Bildung bei Temperaturen von 1050, 1100, 1130 und 1160° näher zu kommen.

Das mikroskopische Bild dieser Versuchsbrände, die mit un gepreßten Gemengen sowie mit gepreßten Pastillen ausgeführt wurden, läßt nichts wesentlich neues erkennen. Eine $1\frac{1}{2}$ Minuten lange Erhitzung auf $1100^{\circ}\pm 5^{\circ}$ und eine 3 Minuten dauernde auf $1050^{\circ}\pm 5^{\circ}$ hatte bereits eine weitgehende Umsetzung zur Folge. Das Monocalciumsilikat tritt in zahlreichen einkristallinen Individuen auf, die stets mit einem meist äußerst schmalen Saum von β -Dicalciumsilikat umgeben sind. Die Verbindung $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ bildet fernerhin Reaktionssäume um SiO_2 -Körner, wobei in einzelnen Fällen das ganze SiO_2 -Korn von der Reaktion zu β -Dicalciumsilikat erfaßt ist. Die Korngrößen des diese Körner und Säume bildenden $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ sind der schwachen Aggregatdoppelbrechung entsprechend eben in den Bereich der Sichtbarkeit getreten.

Auch nach einem Erhitzen von nur 45 Sekunden auf $1125^{\circ}\pm 5^{\circ}$ haben sich eine erstaunliche Anzahl von einheitlichen Monocalciumsilikat-Individuen gebildet, maximale Größe $8\ \mu$, Int.-Farbe Blaß-Strohgelb I. O., die ebenfalls von einem fast unmeßbaren bis durchschnittlich $0,4\ \mu$ breiten $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Aggregatsaum umgeben sind. Selten nur steht eine vom Saum unbedeckte Stelle im optischen Kontakt mit der Immersionsflüssigkeit; der Wert für α' ergibt sich zu schwach $< 1,615$, für γ' zu schwach $\geq 1,633$. Ebenso wie im vorangehenden Versuch ist auch hier zwischen Kalk und Kieselsäure zum Teil eine „direkte Reaktion“ zu $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ erfolgt, erkennbar an den Reaktionssäumen um SiO_2 -Körner, die bei kleineren

¹⁾ Vgl. z. B. ROSENBUSCH-MÜGGE, Mikroskop. Phys. S. 450.

²⁾ B. E. WARREN u. J. BISCOE, Z. Kristallogr. 80 (1931), 400; vgl. auch F. MACHATSCHKI, Zentralbl. f. Min. 1932, S. 73.

Korngrößen hier und da schon zur vollkommenen Umsetzung geführt hat. Der Lichtbrechungswert $n > 1,706$ zeigt an, daß es sich bei diesen sehr feinkörnigen Kristallitenaggregaten um reines β -Dicalciumsilikat handelt.

Interessante Resultate ergaben dieselben Versuche mit zu Pastillen gepreßten Gemischen. Da in diesen Pastillen die Zersetzung des Calciumcarbonates nicht so rasch erfolgt, wie bei den lockeren Gemischen, verläuft die Reaktion deutlich langsamer. Die Monocalciumsilikatkristalle treten der Menge nach sichtbar zurück. Die Reaktion zu β -Dicalciumsilikat verläuft dagegen etwas kräftiger. Als Folge der innigen Berührung ist die Zahl der den $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Saum aufweisenden SiO_2 -Körner größer. Als Beispiel sei der Brand 45 Sekunden bei $1125^\circ \pm 5^\circ$ angeführt. Die mikroskopisch zu untersuchenden Proben wurden hierbei vom Rand, aus der Mitte und aus der Auflagefläche der Pastille entnommen. Die Gesamtumsetzung ist wesentlich träger verlaufen als bei dem analogen ungepreßten Gemisch. Es ist verständlich, daß in den randlichen Partien die Reaktion am weitesten fortgeschritten ist. Die in wesentlich geringerer Zahl vorhandenen Monosilikatindividuen — Einkristalle von max. 4μ , Interferenzfarbe Weiß I. O., — sind wie immer mit einem Saum von Dicalciumsilikat umgeben. Die Umsetzung der SiO_2 -Körner „direkt“ zu Reaktionssäumen und Aggregatkörnern von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ist dem trägen Reaktionsverlauf entsprechend ebenfalls in geringem Umfange zu beobachten.

War die CO_2 -Abgabe der randlichen Partien auch noch keine vollständige — erkenntlich daran, daß die noch CO_2 -haltigen CaO-Pseudomorphosen nach Calcitrhomboederchen sich sofort in Calcitkristalle zurückverwandeln — so enthalten Proben aus der Mitte der Pastille fast nur reines Calciumcarbonat. Auch in diesen Proben, in denen wir den Beginn der Reaktion beobachten können, haben sich Einkristalle von Monocalciumsilikat gebildet, deren Zahl, verglichen mit den randlich entnommenen Proben, wesentlich geringer ist. Selbst im Stadium des Reaktionsbeginnes weisen die Monosilikatkristalle bereits den bekannten sehr schmalen Saum von β -Dicalciumsilikat auf.

Der Reaktionsverlauf der der Auflagefläche der Pastille entnommenen Probe nimmt ein in der Mitte der beiden eben beschriebenen liegendes Stadium ein.

Die aus obigen Bränden gewonnenen Beobachtungen lassen wohl nur den Schluß zu, daß die Wollastonitbildung aus den im Ver-

ge-
sich
-Di-

zu
Zer-
den
Die
ück.
ger.
 SiO_2 -
rand
inter-
und
amt-
ogen
chen
sent-
Ein-
wie
Um-
egat-
ent-

keine
CaO-
alcit-
Mitte
oben,
aben
Zahl,
ge-
die
von
ent-
be-
wohl
Ver-

hältnis 1:1 gemischten Komponenten im untersuchten Bereich von 1050—1250° nicht über das Dicalciumsilikat erfolgt. Die stets um die Kristalle von Monocalciumsilikat auftretenden $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Säume lassen sich den mikroskopischen Beobachtungen zufolge nicht als Restgebilde in dem oben genannten Sinne deuten. Wie aus der Anwesenheit von mehr oder weniger breiten Reaktionssäumen von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ um SiO_2 -Körner zu schließen ist, kommt es bei kurzen Temperungszeiten nicht zur Reaktion zwischen beiden. Es läßt sich an der Grenze $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Rand/ SiO_2 -Kern keine Neubildung zu Wollastonit konstatieren, d. h. es findet keine Umwandlung des $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Saumes zu Monocalciumsilikat statt. Selbst nach mehrstündigem Tempern bei 1150° sind noch zum Teil breite Disilikatsäume um SiO_2 -Kerne festzustellen. Erst bei 1250° tritt eine merklichere Reaktion zwischen beiden ein. Die Umsetzung zwischen $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und SiO_2 zu Wollastonit geht als Folge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Kieselsäure viel zu langsam vor sich, als daß man durch eine derartige Reaktion die $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Säume um die Monosilikatkristalle erklären könnte. Aufklärung über die Geschwindigkeit dieser Reaktion gibt folgender Versuch. Reines $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ wurde mit SiO_2 , im Verhältnis 1:1 gemischt, 30 Minuten bei $1250^\circ \pm 10^\circ$ getempert. Neben einzelnen einheitlichen größeren Kristallen von Pseudowollastonit äußert sich die Reaktion in der Bildung sehr schmaler Reaktionssäume dieser Verbindung um das β -Dicalciumsilikat, welches der Menge nach noch den Hauptanteil darstellt. Nach weiterer halbstündiger Erhitzung und vorherigem Durchmischen ist eine Verbreiterung des Monosilikatsaumes festzustellen.

In welcher Weise nun der $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Saum um das Monocalciumsilikat zu deuten ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Es könnte z. B. dieser Saum aus einer Umsetzung des Monocalciumsilikates mit dem diffundierenden Kalk hervorgegangen sein oder der Saum hat sich von Anbeginn der Reaktion an infolge eines Kalküberschusses an der SiO_2 -Oberfläche gebildet.

Wir kommen nunmehr zur Deutung des Dicalciumsilikates, welches als Reaktionssaum um Kieselsäure sowie in gänzlich umgesetzten SiO_2 -Körnern auftritt. Nach DYCKERHOFF (l. c.) soll die Anwesenheit des β -Dicalciumsilikates darauf schließen lassen, daß die Wollastonitbildung in dem von ihm untersuchten Bereich von 1100—1400° ihren Weg über das Dicalciumsilikat nehme. Vergleiche von Proben mit verschiedenem Durchmischungsgrad, gepreßt und

ungepreßt getempert, zeigen aber eindeutig, daß ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Disilikatbildung und dem Grade der Homogenität und Berührung der gemischten Komponenten besteht. Vollkommen gleichmäßig vorbehandelte Gemische, welche als ungepreßtes Pulver und als Pastille eine Stunde bei $1250^\circ \pm 10^\circ$ getempert wurden, zeigten folgenden Unterschied: Das Pulverpräparat hatte ganz zu Pseudowollastonit reagiert und war vollkommen frei von Dicalciumsilikatkristallen, während letztere in der Pastille noch zu etwa 25 Vol.-% vorhanden waren. Durch mangelhafte Durchmischung, d. h. also durch Kalkanhäufungen oder innigste Berührung der Körner, in Verbindung mit der bei diesen Temperaturen günstigen Diffusionsgeschwindigkeit des Kalkes reagiert die Kieselsäure gleich zu Dicalciumsilikat. Es überschneiden sich demnach der Einfluß der großen Diffusionsgeschwindigkeit des Kalkes und der der eigentlichen Verbindungsbildung. Obgleich letztere für das Monocalciumsilikat günstiger ist, wie man aus der Bildung von beachtlichen Einkristallen im Gegensatz zu den noch quasi-isotropen, feinkristallinen Disilikataggregaten vielleicht ableiten möchte, kommt es doch zur Bildung von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Das Auftreten der $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Säume um die Monocalciumsilikatkristalle, in deren Mitte des öfteren noch SiO_2 -Restkerne

vorhanden sind, ist noch in anderer Weise von Bedeutung. Nach theoretischen Überlegungen JANDERS¹⁾ hat man in Systemen, bei denen mehrere Verbindungen entstehen können, in der „Reaktionszone“ ein Konzentrationsgefälle der diffundierenden Komponente — in unserem Falle des Kalkes — zu erwarten, derart, daß an der dem Kalk zugewandten Seite sich die basischeren Verbindungen bilden, während an der Grenze der Reaktionszone zur Kieselsäure die sauerste Verbindung resultieren müßte. Unsere innerhalb des

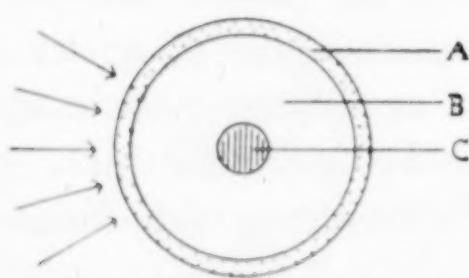


Fig. 1. Schema des Reaktionsverlaufes

A = Basische Außenzone

($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Aggregat)

B = Sauer Innenzone

($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Einkristall)

C = Unveränderter SiO_2 -Kern

Die Pfeile markieren die Diffusionsrichtung des Kalkes

Temperaturbereiches von $1050\text{--}1250^\circ$ gefundenen Daten widersprechen nicht den theoretisch entwickelten Vorstellungen JANDERS und sind durch das in Fig. 1 wiedergegebene Bild charakterisiert.

¹⁾ W. JANDER, „Zement“ 1931, S. 936.

Das von der Theorie geforderte Schema ist aber nur dann realisiert, wenn die Bildungstemperaturen der im System auftretenden Verbindungen miteinander vergleichbar sind. Die nach JANDER (l. c.) zu erwartende äußerste Zone von Tricalciumsilikat ist daher nicht zu beobachten. Diese tritt erst in den entsprechenden Gemischen bei einer Temperatur von 1300° auf, bei der das Monosilikat bereits zu Disilikat reagiert hat und ist schon früher¹⁾ als Zonarstruktur beschrieben worden.

Wir wenden uns nunmehr den Ergebnissen der bei $825^{\circ} \pm 5^{\circ}$ getemperten Gemenge zu. Die Umsetzung nach einstündigem Erhitzen gibt folgendes Bild. 1. Die Kieselsäure-Korngrößen von $1-2\mu$ sind zu β -Dicalciumsilikat umgesetzt, die großen Körner zeigen nur einen aus dieser Verbindung bestehenden Reaktionssaum. 2. Ein Teil des Reaktionsproduktes weist eine typische mosaikartige Bildung mit einer im polarisierten Lichte eben wahrnehmbaren punkthaften Aufhellung auf, welche die Anwesenheit einer höher und einer tiefer lichtbrechenden Mineralphase in dem Reaktionsprodukt erkennen läßt. Die Lichtbrechung dieser Aggregate nimmt Werte von $n = 1,658 - 1,672$ ein. Vielfach aber sind die Aggregatkörper von einem Saum von reinem $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, erkenntlich an der Lichtbrechung $n = \sim 1,715$ — schwach $> 1,715$, umgeben. 3. Sodann fallen Körner auf, die mit denen unter 2. genannten den Hauptanteil des reagierten Gemenges bilden und bei denen ein tiefer lichtbrechender sich noch quasi isotrop verhaltender Kern von einem $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Saum umgeben wird. Auch wenn die Lichtbrechung dieses Kernes nur selten zu schwach $< 1,633$ gemessen werden kann, besteht doch kein Zweifel, daß diese ein äußerst feinkristallines Aggregat von Monocalciumsilikat darstellen. Nach einer $2\frac{1}{2}$ stündigen Temperung fanden sich solche Monosilikataggregate auch ohne $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Saum; an ihnen wurde die Lichtbrechung zu $> 1,610$ und $< 1,633$ gemessen.

Eine 15stündige Erhitzung hat die Zahl der aus reinem $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ bestehenden Körner und Säume sehr vermindert. Von einzelnen Reaktionssäumen ($n > 1,679$) abgesehen ist die Lichtbrechung des Reaktionsproduktes auf 1,625 bis 1,648 gesunken.

Nach einer Temperung von 34 Stunden hat eine fast vollständige Umsetzung zu Monocalciumsilikat, von einzelnen un-

¹⁾ Vgl. I. WEYER (l. c.), S. 52 u. 53.

reagierten SiO_2 - und CaO -Körnern abgesehen, stattgefunden. Die Kriställchen des Monocalciumsilikates haben eine durchschnittliche Größe von $2\ \mu$ und zeigen im polarisierten Lichte schon kräftige Aufhellung. Für α_{Na} wurde der Wert $1,615 \pm 0,003$ und für γ_{Na} $1,629 \pm 0,002$ gemessen. Die von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ gebildeten Randzonen an SiO_2 -Körnern sind noch vereinzelt zu beobachten; aber selbst nach einer Brenndauer von 46 und 70 Stunden können diese optisch noch isotropen $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Bildungen, wenn auch nur sehr selten, noch festgestellt werden.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe, sowie das einer analogen bei 850° entspricht den bei 1100° festgestellten Tatsachen. Neben der Bildung von Monocalciumsilikat und Reaktionssäumen von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, die das Monosilikat sowie SiO_2 -Körner umgeben, fällt jedoch die Bildung von Aggregaten, die aus Mono- und Dicalciumsilikat bestehen, auf.

Um eine Entscheidung in der Frage nach der primären Bildung treffen zu können, wurde ein Präparat nur 13 Minuten bei $815^\circ \pm 5^\circ$ getempert. Es ist bereits eine beachtliche Reaktion zu konstatieren. Die Lichtbrechung des Reaktionsproduktes liegt im Bereich von $1,590$ — $1,633$; vereinzelt sind Werte schw. $> 1,633$ zu messen. Die den $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Rändern entsprechenden Säume treten auch hier auf und umgeben in einer Breite von $0,5\ \mu$ Körner obigen Reaktionsproduktes sowie solche von Kieselsäure. Der vorwiegend zwischen **1,610**—**1,648** liegende Lichtbrechungswert besagt jedoch, daß diese Säume nur erst zu einem kleinen Teile aus $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ bestehen. Mit Hilfe der mikroskopisch-optischen Messungen allein war das Reaktionsprodukt, dessen Lichtbrechung auf feinkristalline Aggregate von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ mit $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ oder mit SiO_2 schließen lassen, nicht eindeutig zu identifizieren. Es wurde daher von diesem Präparat ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm aufgenommen, welches die erwartete Bildung der beiden Verbindungen $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ bestätigte. In Tabelle 1 sind die gemessenen d -Werte dieser Aufnahme wiedergegeben und mit den Diagrammen des β -Mono- und β -Dicalciumsilikates in Vergleich gesetzt. Die Wollastonitaufnahme wurde einer Arbeit von EHRENBURG¹⁾ entnommen, die dort veröffentlichten korrigierten Beugungswinkel sind in Tabelle 1 in d -Werten angegeben.

¹⁾ H. EHRENBURG, Synthese von $\beta\text{-CaSiO}_3$ (Wollastonit) durch Reaktion zwischen festen Ausgangsstoffen, Z. phys. Chem. Abt. B, **14** (1931).

Tabelle 1
Präparat $850^{\circ} \pm 5^{\circ}$, 13 Minuten getempert
Cu-K-Strahlung, 30 KV_s, 100 MA-Stunden, Stäbchendicke 0,5 mm

Nr. der Linie	1CaO : 1SiO ₂ 13 Minuten bei 815° erhitzt		β -Wollastonit Aufnahme EHRENBERG (l. c.)		β -2CaO·SiO ₂ Aufnahme Verf. ¹⁾		β -2CaO·SiO ₂ BROWNMILLER ²⁾ mit Ergänzungen von BROWNMILLER u. BOGUE ³⁾	
	<i>d</i> _{hkl} Å	Rel. Int.	<i>d</i> _{hkl} Å	Rel. Int.	<i>d</i> _{hkl} Å	Rel. Int.	<i>d</i> _{hkl} Å	Rel. Int.
1			3,50	s.			3,80	s.
2	3,33	m.	3,20	st.			3,37	s.
3			3,09	s.			3,03	s. br.
4	2,97	s. st. br.	2,98	s. st.	2,90	8	2,87	s.
5	2,75	st.	2,77	s. s.	2,79	20	2,78	s. st.
6					2,74	20	2,73	s. st.
7	2,61	m.			2,61	12	2,61	st.
8			2,55	s.	2,55	8	2,54	s.
9	2,458	s. s.	2,47	s.	2,47	6	2,44	m.
10					2,41	12	2,40	m.
11			2,35	m.				
12	2,28	s.	2,30	m.	2,28	10	2,278	m.
13	2,18	st.	2,18	st.	2,19	15	2,182	st.
14					2,10	2	2,11	s.
15			2,08	s.			2,08	s.
16					2,04	8	2,04	s.
17			2,02	s.			2,02	s.
18	1,996	m.	1,984	s.	1,982	10	1,98	m.
19			1,906	s. s.	1,889	10	1,895	m. br.
20	1,836	m.	1,83	st.				
21			1,793	s. s.	1,801	8	1,800	m.
22			1,764	s.			1,755	s.
23	1,71	m.-st.	1,721	s. st.				
24					1,690	8	1,700	s. br.
25					1,634	10	1,632	s.
26	1,604	s.-m.	1,607	st.	1,608	8	1,610	s.
27					1,571	8	1,575	s. s.
28			1,541	s. s.	1,547	8	1,548	s. s.
29	1,526	s. s.	1,516	s. s.	1,524	8	1,528	s.
30	1,477	s.	1,479	st.	1,480	10	1,482	s.
31			1,458	m.			1,447	s. s.
32			1,424	s. s.	1,411	2	1,415	s.
33			1,398	s. s.	1,391	4	1,393	s. s.
34	1,372	s.	1,362	st.	1,372	6	1,370	s.
35			1,344	s.				
36					1,299	4	1,286	s.
37			1,269	m.				
38	1,243	s. s.	1,238	s. s.	1,245	4	1,243	s.
39	1,216	s.	1,213	m.	1,217	2—4	1,209	s.
40	1,18	m.	1,175	m.	1,164	3	1,176	s.
41	1,154	s.-m.	1,142	m.			1,150	s.
42					1,138	3	1,132	s.

¹⁾ I. WEYER, „Zement“ 1931, S. 49.

²⁾ W. C. HANSEN, Journ. Am. Cer. Soc. 11 (1928), Nr. 2.

³⁾ L. T. BROWNMILLER u. R. H. BOGUE, Am. Journ. Science Fifth Ser. XX, 1930 (Nr. 118).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr. der Linie	1 CaO : 1 SiO ₂ 13 Minuten bei 815° erhitzt		β -Wollastonit Aufnahme EHRENBURG (l. c.)		β -2CaO · SiO ₂ Aufnahme Verf.		β -2CaO · SiO ₂ BROWNMILLER mit Ergänzungen von BROWNMILLER u. BOGUE	
	d _{hkl} Å	Rel. Int.	d _{hkl} Å	Rel. Int.	d _{hkl} Å	Rel. Int.	d _{hkl} Å	Rel. Int.
43	1,12	s. s.	1,11	m.	1,094	3	1,097	s.
44			1,073	s.			1,073	s.
45	1,055	s.	1,047	m.				
46					1,045	4	1,039	s.
47	1,015	s. br.	1,033	m.				
48			1,007	s. s.				
49	0,993	s. br.	0,986	m.	0,990	4	0,983	s.
50			0,975	m.				

Die Verbindung β -CaO · SiO₂ tritt demnach auch bei einer Erhitzungstemperatur von 815—850°, dem Reaktionsverlauf bei 1100° entsprechend, als primäre Bildung auf.

Besagen die gewonnenen Ergebnisse der bei 815° und 825° getemperten Präparate, daß die Reaktion zwischen CaO und SiO₂ direkt zu Monocalciumsilikat führt, bzw. daß sich die beiden Verbindungen CaO · SiO₂ und β -2CaO · SiO₂ gleichzeitig nebeneinander bilden, so stellt in den auf 735° ± 10° erhitzten Gemengen das Dicalciumsilikat eindeutig die sich zuerst bildende Verbindung dar.

Eine Temperung von 2 und 5 Stunden bei 735° ± 10° hatte eine nur schwache Umsetzung zur Folge. Die Lichtbrechung der durchschnittlich erst 0,5 μ, max. 0,8 μ breiten Reaktionssäume und des schon umgesetzten Teiles der 1 μ großen Körnchen nimmt Werte innerhalb der Grenzen 1,590—1,648, gelegentlich auch noch über 1,652 an. Das Reaktionsprodukt besteht demnach aus einem innigen Gemenge von β -2CaO · SiO₂ und SiO₂ mit wechselndem Verhältnis. Die aus β -2CaO · SiO₂ und SiO₂ bestehenden Reaktionssäume und vor allem die 1 μ großen Körnchen treten nach Erhitzungen von 16 und 29 Stunden deutlicher und zahlenmäßig stärker hervor. Die Lichtbrechung steigt bis zu dem Werte 1,670, der vereinzelt noch überschritten wird. Ferner sind Körner mit der schon bei dem 825°-Präparat genannten Mosaikbildung festzustellen. Diese Bildungen zeigen im polarisierten Lichte mit Hilfe eines Gipsplättchens einzelne, an der Grenze der Sichtbarkeit liegende Farbpünktchen und sind als Gemenge von β -2CaO · SiO₂ mit CaO · SiO₂ und SiO₂ zu deuten. Der Nachweis einer erfolgten Woll-

astonitbildung war jedoch auf röntgenographischem Wege nicht zu führen, das in Tabelle 2 als Präparat a) wiedergegebene Diagramm ist mit dem des β -Dicalciumsilikates identisch.

Tabelle 2

Präparat $735^{\circ} \pm 10^{\circ}$ a) 29 Stunden, b) 41 Stunden, c) 83 Stunden getempert
Cu-K-Strahlung, 30 KV_s, 63 MA.-Stunden; Stäbchendicke a) 1 mm u. b), c) 0.5 mm

Nr. der Linie	1CaO : 1SiO ₂ Präparat a)		1CaO : 1SiO ₂ Präparat b) u. c)			β -2CaO · SiO ₂ Aufnahme Verf. (l. c.)		β -CaO · SiO ₂ Aufnahme EHRENBERG(l.c.)	
	d _{hkl} Å	Rel. Int.	d _{hkl} Å	Rel. Int. b)	Rel. Int. c)	d _{hkl} Å	Rel. Int.	d _{hkl} Å	Rel. Int.
1								3,50	s.
2			3,32	s. s.	s.-m.			3,30	st.
3								3,09	s.
4			3,03	st.	s. st.	2,90	8	2,98	s. st.
5	2,80	s. st. br.	2,79	s. st.	st.	2,79	20	2,77	s. s.
6						2,74	20		
7	2,64	s.	2,65	s.	s. s.	2,61	12		
8						2,55	8	2,55	s.
9	2,48	s.	2,48	s. s.	s.	2,47	6	2,46	s.
10						2,41	12		
11								2,35	m.
12	2,30	m.	2,30	s.	s.	2,28	10	2,297	m.
13	2,20	st.	2,20	st.	m.-st.	2,19	15	2,18	st.
14						2,10	2	2,08	s. s.
15						2,04	8	2,02	s.
16	2,03	m.	2,01	m. br.	m. br.	1,982	10	1,984	s.
17	1,930	s. s.	1,926	s. s.	—	1,889	10	1,906	s. s.
18			1,83	s. br. ¹⁾	m.			1,830	st.
19	1,838	m. ²⁾				1,801	8	1,793	s. s.
20								1,764	s.
21			1,720	m.	m.			1,721	s. st.
22	1,729	m.				1,690	8		
23						1,634	10		
24	1,629	m.-st. br. ²⁾	1,620	m. br.	st.	1,608	8	1,607	st.
25						1,571	8		
26						1,547	8	1,541	s. s.
27	1,538	s. s.	1,540	s.	s. s.	1,524	8	1,516	s. s.
28	1,493	s. s.	1,480	s.	s.	1,480	10	1,479	st.
29								1,458	m.
30	1,424	s.				1,411	2	1,424	s. s.
31						1,391	4	1,398	s. s.
32	1,380	s.	1,376	s.	s.	1,372	6	1,362	s.
33								1,344	s.
34	1,307	s.				1,299	4		
35								1,269	m.

¹⁾ Diese Linie vom Präparat b) setzt sich zusammen aus Anteilen der Linien Nr. 18 (β -CaO · SiO₂) und Nr. 19 (β -2CaO · SiO₂).

²⁾ Die Intensität weist nicht auf die entsprechende Wollastonitlinie, vgl. dieselbe Linienstärke in Tabelle 3.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr. d. Linie	1CaO:1SiO ₂ Präparat a)		1CaO:1SiO ₂ Präparat b) u. c)			$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Aufnahme Verf. (l. c.)		$\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Aufnahme EHRENBURG (l. c.)	
	d _{hkl} Å	Rel. Int.	d _{hkl} Å	Rel. Int. b)	Rel. Int. c)	d _{hkl} Å	Rel. Int.	d _{hkl} Å	Rel. Int.
36	1,250	s.	1,250	s. s.	—	1,245	4	1,238	s. s.
37			1,220	s. s.	—	1,217	3	1,213	m.
38			1,180	s.	s. s.	1,164	3	1,175	m.
39			1,150	s. s.	s. s.	1,150 ¹⁾	s.	1,142	m.
40						1,138	3		
41						1,094	3		
42								1,110	m.
43			1,050	s.	s. br.			1,047	m.
44	1,040	s.				1,045	4		
45								1,033	m.
46								1,007	s. s.
47	0,990	s.	0,991	s.	s. br.	0,990	4	0,986	m.
48								0,975	m.

Um den Beginn einer Verbindungsbildung festzustellen, erweist sich demnach das röntgenographische Identifizierungsverfahren als zu unempfindlich, da der Nachweis der weniger gut reflektierenden Kalksilikate im Röntgendiagramm, vor allem bei den hier vorhandenen geringen Korndimensionen, die Anwesenheit beachtlicher Gewichtsprozente erfordert. Zahlenmäßige Angaben hierüber können natürlich nur von Fall zu Fall gegeben werden.

Die oben erwähnten Aggregate, in denen Monocalciumsilikat vermutet wird, haben nach Temperungen von 40 und 54 Stunden mengenmäßig sichtbar zugenommen. Die Aggregatpolarisation tritt jetzt besser in Erscheinung; sie ist der Beweis für das Vorhandensein von winzigen Wollastonitkriställchen, da sich das β -Dicalciumsilikat optisch noch isotrop verhält. Der Anteil des Monocalciumsilikates am Reaktionsprodukt ist bereits der Art, daß diese Verbindung im Röntgendiagramm identifiziert werden kann (vgl. Tabelle 2, Präparat b).

Nach 83stündiger Erhitzung läßt der Reaktionsverlauf in den fraglichen Aggregaten deutlich eine in ihrer Lichtbrechung auf $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und eine auf $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ weisende Mineralphase erkennen. An vereinzelt freiliegenden Körnchen konnten die optischen Konstanten für $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$, α' gut $< 1,633$ und γ' schw. $< 1,633$ gemessen werden. Die Zunahme der Wollastonitbildung gegenüber dem 41 Stunden getemperten Gemenge ist auch aus dem Röntgen-

¹⁾ Dem Diagramm von BROWNMILLER (l. c.) entnommen.

diagramm (vgl. Tabelle 2, Präparat c) ersichtlich. Vergleiche hierzu den Intensitätsverlauf der Linien 2, 4, 5, 18 und 24 in Tabelle 2.

Die Lichtbrechungswerte des Reaktionsproduktes, der Reaktionssäume und der Aggregatkörper liegen nach einer Temperung von 111 Stunden zwischen **1,640—1,680¹⁾**, d. h. intermediär zu denen der reinen Verbindungen $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Nach einem 134stündigem Erhitzen hat die Bildung von Monocalciumsilikat auf Kosten des Dicalciumsilikates deutlich zugenommen, was im Abnehmen der Lichtbrechung, deren Werte jetzt von 1,630—1,670 reichen, zum Ausdruck kommt. Innerhalb dieser Grenzen werden auch die Brechungsexponenten nach 147 Stunden Brenndauer gemessen, jedoch bestehen einzelne Körper schon aus einem reinen $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Aggregat mit Kriställchen von durchschnittlich $0,7\ \mu$ Größe.

Es ist hervorzuheben, daß diese Aggregate zumeist eine Saumzone ausgebildet haben, die vorwiegend aus sekundär gebildeten $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ besteht. Trotz der langen Temperung bei 9maligem kräftigen Durchmischen sind noch CaO- und SiO₂-Körper ohne Anzeichen einer beginnenden Reaktion vorhanden.

Die Ergebnisse der bei 735° durchgeführten Versuchsbrände zeigen eindeutig, daß die Wollastonitbildung aus trockenen Gemengen von CaCO₃ und SiO₂ — im Gegensatz zu höheren Temperaturstufen — bei dieser Temperatur nicht direkt, sondern auf dem Umwege über das Dicalciumsilikat erfolgt.

Als letzte Temperaturstufe wurde $650^\circ \pm 10^\circ$ gewählt. Wie aus nachfolgenden Angaben hervorgeht, reagieren Kalk und Kieselsäure bei 650° nur zu β -Dicalciumsilikat. In 9 sowie 5 Stunden getemperten Gemengen ist bereits eine merkliche Umsetzung nachweisbar. An einzelnen Reaktionssäumen (Größe $0,4\ \mu$) und besonders an einem Teil der kleinsten SiO₂-Körnchen (bis $1\ \mu$) wurden für die Lichtbrechung Daten von 1,580—1,644 gemessen, d. h. die Reaktionszone besteht aus einem Gemenge von $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und SiO₂. Eine Temperung von 22 Stunden hat eine weitere Abnahme des SiO₂-Anteiles in der Reaktionszone zur Folge. Die Lichtbrechung steigt bis $n \sim 1,672$, vereinzelt sind Werte $> 1,684$ zu messen. Das gebildete β -Dicalciumsilikat verhält sich optisch isotrop. Die sehr geringen Kristallitendimensionen äußern sich im Röntgenogramm (vgl. Tabelle 3, Präparat a) in einer starken Verbreiterung der Interferenzlinien. Nach einer Brenndauer von 43 Stunden hat die

¹⁾ Nur vereinzelte kleine Körnchen haben $n > 1,680$.

$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Bildung in der Reaktionszone und bei den 1μ großen SiO_2 -Körnern auf Kosten der vorhandenen Kieselsäure sehr zugenommen, was an der höheren Lichtbrechung $n = 1,650\text{--}1,700$ erkennbar ist. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahme (vgl. Tabelle 3, Präparat b) enthält nur die Interferenzlinien der Verbindung $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Tabelle 3

Präparat $650^\circ \pm 15^\circ$, a) 22 Stunden, b) 43 Stunden, c) 144 Stunden getempert. Cu-K-Strahlung, 30 KV_s, a) 66, b) 73, c) 63 MA.-Stunden; Stäbchendicke a), b) = 1 mm, c) = 0,5 mm

Nr. der Linie	1CaO : 1SiO ₂ Präparat 735°				$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Aufnahme Verf. (l. c. ¹)	
	d_{hkl} Å	Rel. Int. Präp. a) ²⁾	Rel. Int. Präp. b)	Rel. Int. Präp. c)	d_{hkl} Å	Rel. Int.
1	2,89	—	s.-m.	—	2,90	8
2	2,77 ³⁾	s. st. br.	s. st. br.	s. st. br.	2,79	20
3					2,74	20
4	2,62	s. s. br.	s.	s.	2,61	12
5					2,55	8
6	2,45	s. br.	s.	s.-m.	2,47	6
7					2,41	12
8	2,28	s. br.	m.	s.	2,28	10
9	2,20	m. br.	st.	st.	2,19	15
10	2,01	m. br.	m. br.	m. br.	1,982	10
11	1,895	—	—	s. s.	1,889	10
12	1,800	m. br.	m.	m.	1,801	8
13	1,700	s. s. br.	m.	m.	1,690	8
14					1,634	10
15	1,615	m. br.	m.-st. br.	m.-st. br.	1,608	8
16	1,485	—	s. s.	s. s.	1,480	10
17	1,420	—	s.	s. s.	1,411	2
18	1,380	—	s.	s.	1,370	6
19	1,295	—	s.-m. br.	m.	1,299	4
20	1,235	—	s. s.	s.-m.	1,245	4
21	1,150	—	s. br.	—	1,150	s. ⁴⁾
22	1,090	—	—	s.	1,094	3
23	1,076	—	s. s.	—	1,073	s. ⁴⁾
24	1,045	—	s.	s.-m.	1,045	4
25	0,988	—	s.	s.	0,990	4

Das Erscheinen der größeren Glanzwinkel (Linie 16—25) ist ein Maß für die Zunahme der Reaktion gegenüber dem nur 22 Stunden getemperten Präparat. Die Lichtbrechung eines großen Teiles des

¹⁾ Es sind nur die zum Vergleich wichtigen Linien aufgeführt.

²⁾ Die Interferenzlinien sind durch eine starke Verbreiterung (bis 1 mm) ausgezeichnet.

³⁾ Die Linien 2 und 3 fallen, wie auch in den vorhergehenden Diagrammen, zusammen.

⁴⁾ Die Linien sind dem Diagramm von BROWNMILLER (l. c.) entnommen.

Reaktionsproduktes reicht nach 85 stündiger Temperung von 1,680 bis 1,706 und nach einer Brenndauer von 144 Stunden bis $n \sim 1,720$. Der Reaktionssaum hat eine durchschnittliche Größe von $0,8 \mu$, in einzelnen Fällen sogar von 3μ . Eine Bildung von Wollastonit ist optisch und röntgenographisch (vgl. Tabelle 3, Präparat c) noch nicht nachzuweisen.

Um den etwaigen Einfluß einer innigeren Kornberührung auf den Reaktionsverlauf zu erfassen, wurden bei derselben Temperatur gepreßte Pastillen 43, 74, 96 und 144 Stunden getempert. Die Umsetzung verläuft jedoch völlig analog der an den ungepreßten Präparaten beobachteten. Das Fehlen der kleinen, schon fast völlig zu $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ umgesetzten Körnchen (Größe 1μ) verwundert natürlich nicht, da das mehrmalige, kräftige Durchmischen in Wegfall kommt.

Ein Vergleich unserer bezüglich des Beginns der Wollastonitbildung sich bei 735° und 650° ergebenden Resultate zeigt eine völlige Übereinstimmung mit den Befunden EHRENBERGS (l. c.). Die niedrigste Bildungstemperatur für die Wollastonitentstehung liegt im Temperaturbereich $665—745^\circ$.

EHRENBERG gibt ferner bei seinen 750° - und 660° -Präparaten (l. c., Tabellen 7 und 8) je 5 Linien an, die nicht gedeutet werden konnten. Die fraglichen 5 Linien des 750° -Präparates sollen nicht mehr mit denen des Reaktionsproduktes von 660° übereinstimmen, d. h. also, daß sich das neben Wollastonit bei 750° gebildete Reaktionsprodukt anderer Natur ist, als das bei 660° . Es zeigte sich im Verlauf vorstehender Arbeit jedoch, daß diese Angabe nicht zutrifft. Die fraglichen Interferenzlinien des 750° - und 660° -Präparates EHRENBERGS gehören dem Diagramm des β -Dicalciumsilikates an.¹⁾ Die von EHRENBERG diskutierte Möglichkeit der Bildung von Tricalciumsilikat besteht nicht (vgl. l. c.).

Tabelle 4 enthält die EHRENBERG'schen Diagramme der 750° - und 660° -Präparate. Die zur Identifizierung wichtigeren Interferenzlinien der Verbindung $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ sind besonders herausgehoben. Die Angabe, daß das 660° -Reaktionsprodukt von dem Nebenreaktionsprodukt von 750° verschieden sei, ist, wie ersichtlich, auf eine nicht genügende Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse zurückzuführen. Vergleiche hierzu die Linien Nr. 2, 10—13, 15, 19 und 25 der Tabelle 4.

¹⁾ Die fünfte Linie des 750° -Präparates ist eine Wollastonitlinie (vgl. Tabelle 4, Linie Nr. 32).

Tabelle 4

Diskussion der EHRENBURG'schen Röntgenogramme der 168 Stunden bei 750° und 184 Stunden bei 660° getemperten Präparate 1 CaO : 1 SiO₂ (l. c.).¹⁾ Cu-K-Strahlung, 23 KV, 21 MA, 1 und 2 Stunden belichtet; Stäbchendicke 0,8 mm

Nr.	d. Linie	1 CaO : 1 SiO ₂ 750°			1 CaO : 1 SiO ₂ 660°			$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ¹⁾ BROWN, MILLER u. BOGUE (l. c.)		
		d _{korr.} Å ²⁾	Rel. Int. ³⁾	Deut. n. EHRENBURG	d _{gem.} Å ²⁾	Rel. Int.	Deut. n. EHRENBURG	d _{korr.} Å	Rel. Int.	Rel. Int. n. Verf. (l. c.)
1	2,99	st.	Woll. ⁴⁾					2,87	s.	8
2	2,78	st.	CaO	2,80	st.			2,78	s. st.	20
3	2,75	m.	unbek.					2,73	s. st.	20
4	2,61	s.	unbek.					2,61	st.	12
5	2,56	s. s.	Woll.					2,54	s.	8
6	2,48	s.	Woll.					2,44	m.	6
7	2,42	s.	CaO	2,42	s. st.	CaO	2,40	m.	12	
8	2,34	s.	Woll.							
9	2,29	s.	Woll.	2,30	s. s.	CaCO ₃	2,28	m.	10	
10	2,19	s. st.	Woll.	2,19	s.	unbek.	2,18	st.	15	
11	2,03	m.	Woll.					2,04	s.	8
12	1,985	m.	Woll.	1,988	s. s.	unbek.	1,980	m.	10	
13	1,894	s.	Woll.	1,894	m.	CaO ⁵⁾	1,895	m. br.	10	
14	1,83	m.	Woll.							
15	1,796	m.	Woll.	1,800	s.	unbek.	1,800	m.	8	
16	1,721	st.	Woll.							
17	1,703	s.	CaO	1,707	s. st.	CaO	1,700	s. br.	8	
18	1,630	s.	unbek.					1,632	s.	10
19	1,606	s. st.	Woll.	1,612	m.	CaO ⁵⁾	1,610	s.	8	
20	1,547	s.	Woll.	1,541	m.	CaO	1,548	s. s.	8	
21	1,482	m.	Woll.					1,482	s.	10
22	1,453	s. s.	Woll.	1,454	st.	CaO	1,447	s. s.		
23	1,364	m.	Woll.	1,394	st.	CaO	1,370	s.	6	
24	1,297	m.	unbek.	1,300	s. s.	unbek.	1,286	s.	4	
25	1,239	m.	Woll.	1,256	s. s.	unbek.	1,243	s.	4	
26	1,211	m.	Woll.	1,207	m.	CaO	1,209	s.	3	
27	1,172	s.	Woll.					1,176	s.	3
28	1,139	m.	Woll.					1,132	s.	3
29	1,109	s.	Woll.	1,06	m.	CaO	1,097	s.	3	
30	1,075	s.	CaO	1,078	st.	CaO	1,073	s.		
31	1,045	m.	Woll.	1,048	s. s.	CaCO ₃	1,039	s.	4	
32	1,029	m.	unbek. ⁶⁾	1,028	s. s. s.	CaO				
33	0,986	m.	Woll.	0,984	st.	CaO	0,983	s.	4	
34	0,972	s.	Woll.	0,927	m.	CaO				
35				0,852	st.	CaO				
36				0,814	st.	CaO				
37				0,803	s. st.	CaO				

¹⁾ Die Tabelle enthält nur die wichtigeren Linien. — ²⁾ Die eingerahmten Linien sind ihrer Lage oder Intensität nach bezeichnend für die Verbindung $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. — ³⁾ Vgl. hierzu die in Tabelle 1 angegebenen Intensitäten der Wollastonitlinien. — ⁴⁾ Woll. = Wollastonit. — ⁵⁾ Den entsprechenden CaO-Linien dürfte, wie aus ihrem Fehlen in dem von HARRINGTON (Am. Journ. Science 13, 1927) veröffentlichten Diagramm hervorgeht, nicht die Linienstärke $I = m$ zu kommen. — ⁶⁾ Linie Nr. 32 gehört dem Wollastonitdiagramm an, $d = 1,33$, $I = m$.

Zusammenfassung

Die Gesamtheit der angestellten Beobachtungen und Versuchsbrände ergibt folgendes Bild der Mineralentstehung aus trockenen Gemengen der Zusammensetzung $1\text{CaO} : 1\text{SiO}_2$.

Der Beginn der Reaktion zwischen CaCO_3 und SiO_2 liegt zwischen 600 und 650° und steht in Beziehung zur Zersetzungstemperatur von CaCO_3 , die bei rund 600° liegt.¹⁾ Die Umsetzung zwischen den Komponenten CaCO_3 und SiO_2 nimmt ihren Weg über CaO und vollzieht sich unter unseren Versuchsbedingungen nicht nach der z. B. von MONATH²⁾ diskutierten direkten Gleichung:



Die CO_2 -Abspaltung ist ein im Vergleich zu dieser Reaktion ungleich schneller verlaufender Prozeß. Neuere Resultate EHRENBERGS (l. c.) bestätigen diesen Verlauf der Umsetzung.

Kalk und Kieselsäure, im Verhältnis $1:1$ gemischt, setzen sich bei einer Temperatur von 650° zur Verbindung $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ um, welche in der β - und nicht in der γ -Modifikation vorliegt. Bei 735° entsteht als primäres Reaktionsprodukt ebenfalls noch β -Dicalciumsilikat, an dessen Stelle nach längerer Temperung jedoch das Monocalciumsilikat (Wollastonit) tritt.

Diesen Befunden entgegen verläuft die Reaktion zwischen CaO und SiO_2 bei 815 — 835° schon direkt zu Monocalciumsilikat. Die Bildungsbedingungen der beiden Verbindungen $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ stehen in solchem Verhältnis zueinander, daß sich bei dieser Temperatur beide Verbindungen nebeneinander bilden. Bei höheren Temperaturen, es wurden die Temperaturstufen von 1050 , 1100 , 1130 , 1160 und 1250° untersucht, stellt das Monocalciumsilikat ausschließlich die zuerst entstehende Verbindung dar. Das vorhandene $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ist kein Beweis für die Ansicht DYCKERHOFFS (l. c.), daß das Orthosilikat die primäre Bildung darstelle, sondern ist auf örtlichen Überschuß der diffundierenden CaO -Komponente zurückzuführen.

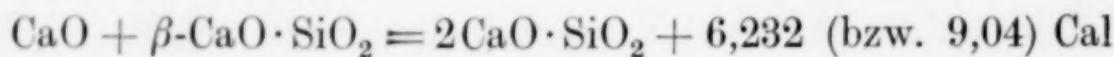
Die Tatsache, daß bei höheren Temperaturen (800°) die Verbindungsbildung von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und bei tieferen Temperaturen (735°) die von $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ gegeben ist, steht im Einklang mit den molaren Bildungswärmen des Mono- und Dicalciumsilikates. Thermochemische Daten dieser Kalksilikate liegen vor von MULERT³⁾,

¹⁾ Vgl. I. WEYER, l. c.

²⁾ E. MONATH, Rev. d. Mat. d. Constr. 1928, 81.

³⁾ O. MULERT, Z. anorg. Chem. 75 (1912).

TSCHERNOBAJEW und WOLOGDINE (l. c.), ROTH und CHALL (l. c.), ROTH und BERTRAM¹⁾, HÜTTIG und ROSENKRANZ (l. c.), NACKEN und BRODMANN²⁾ und HONUS.³⁾ Differieren die einzelnen Angaben zum Teil auch voneinander, so entspricht jedoch die Bildung von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ bei tieferen Temperaturen der größeren Bildungswärme dieser Verbindung. Es ist ferner die leichte Entstehung von $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Zonen um $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Kristalle aus der thermo-chemischen Gleichung:



sowie die oben diskutierte Trägheit der Reaktion zwischen $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und SiO_2 verständlich.

Im Verlaufe der Untersuchung zeigte es sich, daß die gewonnenen Resultate mit der von JANDER (l. c.) entwickelten Vorstellung eines Konzentrationsgefälles der diffundierenden Komponente, welches in der Bildung basischerer und saurerer Verbindungen seinen Ausdruck findet, im untersuchten Temperaturbereich von 1050—1250° in Einklang zu bringen sind. Die JANDER'schen Vorstellungen sind jedoch dahin zu präzisieren, daß diese Erscheinung sehr von den Bildungstemperaturen der im System auftretenden Verbindungen abhängig ist. So kommt die basischste äußerste Zone erst bei 1300° zur Ausbildung, und bei Temperaturen bis rund 700° besteht das Reaktionsprodukt nur aus Dicalciumsilikat.

¹⁾ W. A. ROTH u. W. BERTRAM, Z. Elektrochem. **35** (1929), 297.

²⁾ R. NACKEN, „Zement“ 1930, S. 818.

³⁾ O. FR. HONUS, „Zement“ 1932, S. 512.

Kiel, Mineralogisches Institut der Universität, September 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1932.

